

ADICIÓN DE CARBÓN MINERAL ALQUILADO COMO MODIFICADOS DE ASFALTOS

LIA LORENA LONDOÑO GAYON

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
POSTGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA, 2004**

ADICIÓN DE CARBÓN MINERAL ALQUILADO COMO MODIFICADOS DE ASFALTOS

LIA LORENA LONDOÑO GAYON, Ingeniera Química

Tesis Presentada como requisito para
Optar al Título de Magister en Ingeniería Química

Director: Jorge Enrique Pulido Flórez, Ingeniero Químico, MSc
Codirector: Luis Enrique Sanabria Grajales, Ingeniero Químico, MSc

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
POSTGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA, 2004**

AGRADECIMIENTOS

El autor del presente trabajo expresa su reconocimiento y agradecimiento a:

Profesor Jorge Enrique Pulido Flórez, director de la tesis, por su valiosa orientación.

Ingeniero Luis Enrique Sanabria Grajales, codirector de la tesis y director de Corasfaltos, por su orientación y apoyo en el desarrollo del trabajo.

Corasfaltos, Colciencias, Minercol y la Universidad Industrial de Santander por la cofinanciación del trabajo de investigación.

Todos los compañeros de Corasfaltos que trabajaron para que fuera posible culminar satisfactoriamente las labores relacionadas con este trabajo.

RESUMEN

TITULO: Carbón mineral alquilado como modificador de asfaltos*

AUTOR: Ingeniera Química, Lia Lorena Londoño Gayón**

PALABRAS CLAVE: Carbón alquilado, Asfalto, Reología, Análisis Químico

CONTENIDO

Debido a los problemas actuales en la infraestructura vial causados por deficiencia en la capa asfáltica, como ahuellamiento a alta temperatura, fisuramiento por fatiga y desprendimiento de material pétreo; se propuso estudiar la adición de carbón mineral como agente de refuerzo mecánico y a la vez, mediante la modificación de éste, como mejorador químico de las propiedades de los asfaltos.

Se seleccionaron dos tipos de carbón, B y C, que se modificaron por reacciones de alquilación y se adicionaron al asfalto Apiay para evaluar las propiedades fisicoquímicas y determinar un porcentaje óptimo para el análisis químico y reológico del asfalto modificado. La evaluación química se hizo mediante análisis infrarrojo (FTIR), análisis elemental y difracción de rayos X (DRX). La evaluación reológica se hizo en los reómetros de corte dinámico y flexión de viga.

La modificación de asfaltos con carbón retarda el proceso de envejecimiento ya que el crecimiento del grupo sulfóxido, medido por FTIR, es menor comparado con el asfalto Apiay. De acuerdo con los resultados del análisis instrumental, se determinó que la estructura de los asfaltos modificados con carbón tiene menor aromaticidad y es menos condensada. El peso molecular de los asfaltenos, fue menor para los que provenían de asfaltos modificados con carbón. La estructura coloidal de los asfaltos, se hace más rígida con el carbón B y de mayor fluidez con el carbón C.

Los asfaltos modificados con carbón son más duros y rígidos que el asfalto Apiay. El valor de los módulos dinámicos aumenta y, de acuerdo con los resultados, se puede concluir que tienen mejores propiedades de resistencia al ahuellamiento. Adicional a esto, dichos asfaltos tienen mayor capacidad de relajar los esfuerzos que el asfalto Apiay; y por tanto, tienen mejor resistencia a la fatiga.

*Tesis de Maestría

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas, Postgrado en Ingeniería Química, Jorge Enrique Pulido Flórez

ABSTRACT

TITLE: Alkylated mineral coal as asphalt modifier

AUTHOR: Chemical Engineer, Lia Lorena Londoño Gayón**

KEY WORDS: Alkylated Coal, Asphalt, Rheology, Chemical Analysis

CONTENT

Due to problems in road infrastructure caused by asphalt layer deficiency such as rutting by high temperature, cracking by fatigue and aggregate detachment, it was proposed to study the addition of mineral coal as reinforcement agent and, at the same time, by modifying it, as a chemical enhancer of asphalt properties.

Two types of coal were selected, B and C, and modified by alkylation reactions. Then, they were added to the Apiay asphalt to evaluate their physical-chemical properties to obtain an optimum coal content for chemical and rheological analyses. The chemical evaluation was realized by infrared analysis and X ray diffraction. The rheological analysis was done in the dynamic shear and bending beam rheometers.

The modification of asphalt by coal addition delays its aging process since the increasing of the sulfoxide group, measured by FTIR, is less than that present in the Apiay asphalt. According to the instrumental analysis results it was determined that the coal modified asphalt structure has less aromaticity and it is less condensed than the structure of APIAY asphalt. The asphaltene's molecular weight is less for those coming from coal modified asphalts. The asphalt colloidal structure is more rigid with coal B and more fluid with coal C.

Coal modified asphalts are harder and more rigid than Apiay asphalt. The dynamic modules increase and, according to the results, it can be concluded that they have better resistance to rutting. Additional to this, such asphalts have a greater capacity of relaxing the strength than does Apiay asphalt; therefore, they have better resistance to fatigue.

*Magister thesis

** Faculty of Physical-chemical Engineerings, Graduate School in Chemical Engineering, Jorge Enrique Pulido Flórez

CONTENIDO

INTRODUCCION	1
1. CONCEPTOS GENERALES	3
1.1. EL CARBON	3
1.1.1. Clasificación de Carbón por Rango	3
1.1.2. Química del Carbón	5
1.1.3. Análisis Químico	6
1.2. EL ASFALTO	11
1.2.1. Composición Química del Asfalto	11
1.2.2. Propiedades Coloidales de los Asfaltos	12
1.2.3. Modificación de Asfaltos	13
1.2.4. Envejecimiento Simulado de Asfaltos	14
1.2.5. Análisis Químico de Asfaltos	15
1.2.6. Análisis Reológico de Asfaltos	17
2. METODOLOGÍA	22
2.1. REACCIÓN DE ALQUILACIÓN	22
2.2. MODIFICACIÓN DE ASFALTO CON CARBÓN	24
2.3. CARACTERIZACIÓN DE ASFALTOS	24
2.4. ENVEJECIMIENTO SIMULADO	25
2.5. ANÁLISIS QUÍMICO	26
2.6. ANÁLISIS REOLÓGICO	27
3. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	30
3.1. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN MINERAL	30
3.1.1. Caracterización del Carbón Original	30
3.1.2. Modificación Superficial de Carbón por Reacciones de Alquilación	31
3.1.3. Caracterización de los Carbones Alquilados	33
3.1.4. Análisis Termogravimétrico del Carbón	36
3.1.5. Cambios en la Solubilidad del Carbón	39
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL ASFALTO APIAY	41
3.2.1. Caracterización del Asfalto Apiay Original	41
3.2.2. Caracterización del Asfalto Apiay Envejecido	42
3.3. CARACTERIZACIÓN DEL ASFALTO APIAY MODIFICADO CON CARBÓN	46
3.3.1. Ductilidad a 25°C, Norma ASTM D113	46
3.3.2. Penetración a 3 temperaturas, Norma ASTM D5	47
3.3.3. Punto de Ablandamiento por anillo y bola, Norma ASTM D36	49
3.3.4. Punto de Chispa en Copa Abierta de Cleveland, Norma ASTM D92	50
3.3.5. Curva Reológica Mediante Viscosímetro Rotacional Brookfield, Norma ASTM D4402	51
3.3.6. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón Original y Alquilado	57
3.3.8. Envejecimiento Simulado del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón Original y Alquilado	59
3.4. ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS ASFALTOS MODIFICADOS CON CARBÓN	63

3.4.1.	Análisis SARA, Norma ASTM D4124	63
3.4.2.	Análisis Elemental	68
3.4.3.	Análisis Infrarrojo	68
3.4.4.	Difracción de Rayos X	77
3.5.	ANÁLISIS REOLÓGICO DE LOS ASFALTOS MODIFICADOS CON CARBÓN B Y C ORIGINAL Y ALQUILADO	91
3.5.1.	Cálculo del Grado de Desempeño de los Asfaltos Modificados con 4 y 6% de Carbón B y C Original y Alquilado	104
	CONCLUSIONES FINALES	110
	ANEXO A. TEMPERATURA DE EBULLICIÓN DEL ACEITE ANTRACÉNICO	115
	ANEXO B. ANÁLISIS INFRARROJO Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL CARBÓN ORIGINAL Y ALQUILADO	116
	ANEXO C. ANÁLISIS INFRARROJO Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL ASFALTO APIAY MODIFICADO CON CARBÓN B Y C, ORIGINAL Y ALQUILADO	125

ÍNDICE DE TABLAS

	Pag
Tabla 1. Clasificación ASTM para Carbón por Rango, Norma D388	4
Tabla 2. Análisis Infrarrojo del Carbón	8
Tabla 3. Parámetros del cristalito	10
Tabla 4. Asignación de las Bandas del Análisis Infrarrojo de los Asfaltos	15
Tabla 5. Ensayos, Condiciones y Normas para la Caracterización de Asfaltos	24
Tabla 6. Análisis Próximo de los Carbones B y C Originales	30
Tabla 7. Análisis Elemental de los Carbones B y C	31
Tabla 8. Área de las Bandas de Absorción en el Espectro Infrarrojo para los Carbones B y C Originales y Alquilados	32
Tabla 9. Análisis Elemental de los Carbones Originales y Alquilados	34
Tabla 10. Parámetros de los Difractogramas para los Carbones B y C, Originales y Alquilados	34
Tabla 11. Parámetros del Cristalito de los Carbones B y C Originales y Alquilados	35
Tabla 12. Contenido de Cenizas Obtenido por dos Métodos Diferentes	39
Tabla 13. Composición Química del Asfalto Apiay Original	41
Tabla 14. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay Original	42
Tabla 15. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay RTFOT	43
Tabla 16. Parámetros de Evaluación sobre el Residuo del Ensayo de Envejecimiento RTFOT	43
Tabla 16. Composición Química del Asfalto Apiay RTFOT	43
Tabla 17. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay PAV	44
Tabla 18. Composición Química del Asfalto Apiay PAV	44
Tabla 19. Grado de Desempeño del Asfalto Apiay Original	46
Tabla 20. Ecuaciones de Correlación de Datos de la Figura 18	51
Tabla 21. Ecuaciones de Correlación de Datos de la Figura 19	52
Tabla 22. Ecuaciones de Correlación de Datos de la Figura 20	53
Tabla 23. Ecuaciones de Correlación de Datos de la Figura 21	54
Tabla 24. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, Original y Alquilado, Sometido a Envejecimiento RTFOT	60
Tabla 25. Parámetros de Evaluación sobre el Residuo del Ensayo de Envejecimiento RTFOT para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, Original y Alquilado	60
Tabla 26. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, Original y Alquilado, Sometido a Envejecimiento RTFOT	61
Tabla 27. Parámetros de Evaluación sobre el Residuo del Ensayo de Envejecimiento RTFOT para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, Original y Alquilado	61
Tabla 28. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B Original y Alquilado Sometido a Envejecimiento PAV	62
Tabla 29. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, Original y Alquilado Sometido a Envejecimiento PAV	62

Tabla 30. Análisis Elemental del Asfalto Apiay modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado	68
Tabla 31. Área de las Bandas de Absorción en el Espectro de Infrarrojo para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón, Original y Alquilado	69
Tabla 32. Área de las Bandas de Absorción en el Espectro de Infrarrojo para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón, original y alquilado, Envejecido RTFOT	69
Tabla 33. Área de las Bandas de Absorción en el Espectro de Infrarrojo para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón, Original y Alquilado, Envejecido PAV	70
Tabla 34. Parámetros Estructurales para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón, Original y alquilado	72
Tabla 35. Parámetros Estructurales para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón B y C original y alquilado, Envejecido RTFOT	72
Tabla 36. Parámetros Estructurales para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón B y C original y alquilado, Envejecido PAV	73
Tabla 37. Parámetros de los Difractogramas para los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón, Original y Alquilado, sin envejecer	78
Tabla 38. Parámetros de los Difractogramas para los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón B y C original y alquilado, Envejecido RTFOT	79
Tabla 39. Parámetros de los Difractogramas para los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón B y C original y alquilado, Envejecido PAV	80
Tabla 40. Aromaticidad y Parámetros del Cristalito de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón, Original y Alquilado	81
Tabla 41. Aromaticidad Parámetros del Cristalito de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón B y C original y alquilado, Envejecido RTFOT	82
Tabla 42. Aromaticidad y Parámetros del Cristalito de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón B y C original y alquilado, Envejecido PAV	83
Tabla 43. Índice de Envejecimiento a 10 rad/s para los Asfaltos Modificados con 4 y 6% de Carbón B y C Original y Alquilado a Diferente Temperatura	102
Tabla 44. Influencia del Envejecimiento en la susceptibilidad térmica de los Asfaltos Modificados con 4 y 6% de Carbón B y C Original y Alquilado	103
Tabla 45. Cálculo del Grado de Desempeño del Asfalto Apiay Modificado con los Carbones B y C Originales y Alquilados	109

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag
Figura 1. Rangos del Carbón y sus Principales Usos	5
Figura 2. Grupos CH aromáticos en el carbón	7
Figura 3. Curva de Difracción de Rayos X de un Carbón Bituminoso	9
Figura 4. Montaje para la Reacción de Alquilación de Carbón	23
Figura 5. Recipiente de Vidrio para el Ensayo de Envejecimiento en Película Delgada Rotatoria	25
Figura 6. Horno para el Ensayo de Envejecimiento en Película Delgada Rotatoria	25
Figura 7. Montaje del reactor para el Ensayo de Envejecimiento a Presión	26
Figura 8. Reómetro de Corte Dinámico (DSR)	28
Figura 9. Reómetro de Flexión de Viga (BBR)	28
Figura 10. Metodología del Trabajo de Investigación	29
Figura 11. Area de los Picos 2960 y 2870 cm^{-1} , Correspondientes a las Tensiones de Estiramiento Simétrica y Asimétrica de Enlaces C-H Alifáticos, $\nu(\text{CH}_3+\text{CH}_2)$	31
Figura 12. Metodología de la Reacción de Alquilación de Carbón	33
Figura 13. Análisis Termogravimétrico del Carbón B Original	36
Figura 14. Análisis Termogravimétrico del Carbón B Alquilado	37
Figura 15. Análisis Termogravimétrico del Carbón C Original	37
Figura 16. Análisis Termogravimétrico del Carbón C Alquilado	38
Figura 17. Solubilidad del Carbón en el Asfalto Apiay	40
Figura 18. Análisis SARA de la Parte Soluble en Tolueno de los Carbones Originales y Alquilados	41
Figura 19. Curva Reológica del Asfalto Apiay Original	42
Figura 20. Composición Química del Asfalto Apiay Original y Envejecido RTFO y PAV	44
Figura 21. Curva Reológica del Asfalto Apiay Original y Envejecido	45
Figura 22. Ductilidad a 25°C (cm) del Asfalto Apiay modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado	47
Figura 23. Penetración a 5°C (1/10mm) del Asfalto Apiay modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado	47
Figura 24. Penetración a 25°C (1/10mm) del Asfalto Apiay modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado	48
Figura 25. Penetración a 40°C (1/10mm) del Asfalto Apiay modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado	48
Figura 26. Punto de Ablandamiento (°C) del Asfalto Apiay modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado	49
Figura 27. Punto de Chispa (°C) del Asfalto Apiay modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado	50
Figura 28. Curva Reológica del Asfalto Apiay con Carbón B Original	51
Figura 29. Curva Reológica del Asfalto Apiay con Carbón B Alquilado	52
Figura 30. Curva Reológica del Asfalto Apiay con Carbón C Original	53
Figura 31. Curva Reológica del Asfalto Apiay con Carbón C Alquilado	54
Figura 32. Temperatura de Mezclado para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado	55

Figura 33. Distribución del Porcentaje de Carbón por Secciones para la Prueba de Estabilidad del Asfalto Apiay Modificado con los Carbones B y C, Originales y Alquilados	56
Figura 34. Temperatura de Agrietamiento para el asfalto Apiay modificado con 4 y 6% de carbón original y alquilado	58
Figura 35. Densidad de Carga para el asfalto Apiay modificado con 4 y 6% de carbón original y alquilado	58
Figura 36. Contenido de Ceras para el asfalto Apiay modificado con 4 y 6% de carbón original y alquilado	59
Figura 37. Análisis SARA para el asfalto Apiay modificado con 4 y 6% de carbón B original y alquilado	63
Figura 38. Análisis SARA para el asfalto Apiay modificado con 4 y 6% de carbón C original y alquilado	64
Figura 39. Análisis SARA para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón B Original y Alquilado, Envejecido RTFOT	65
Figura 40. Análisis SARA para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón C Original y Alquilado, Envejecido RTFOT	65
Figura 41. Análisis SARA para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón B Original y Alquilado, Envejecido PAV	66
Figura 42. Análisis SARA para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón C Original y Alquilado, Envejecido PAV	66
Figura 43. Índice de Inestabilidad Coloidal para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, Original y Alquilado, Envejecido RTFOT y PAV	67
Figura 44. Índice de Inestabilidad Coloidal para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, Original y Alquilado, Envejecido RTFOT y PAV	67
Figura 45. Área de la Banda Correspondiente al Grupo Sulfóxido para el Asfalto Apiay Modificado Carbón B, Original y Alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV	70
Figura 46. Área de la Banda Correspondiente al Grupo Sulfóxido para el Asfalto Apiay Modificado Carbón C, Original y Alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV	71
Figura 47. Relación de Cambio en el Área de la Banda Correspondiente al Grupo Sulfóxido para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado	71
Figura 48. Aromaticidad Relativa para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecido RTFOT y PAV	73
Figura 49. Aromaticidad Relativa para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecido RTFOT y PAV	74
Figura 50. Relación $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}2,3})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$ para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecido RTFOT y PAV	74
Figura 51. Relación $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}2,3})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$ para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecido RTFOT y PAV	75
Figura 52. Relación $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}4})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$ para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecido RTFOT y PAV	75
Figura 53. Relación $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}4})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$ para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecido RTFOT y PAV	76
Figura 54. Grado de Ramificación para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecido RTFOT y PAV	76
Figura 55. Grado de Ramificación para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecido RTFOT y PAV	77

Figura 56. Aromaticidad de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV	84
Figura 57. Aromaticidad de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV	84
Figura 58. Distancia Interlaminar (dm) de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV	85
Figura 59. Distancia Interlaminar (dm) de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV	85
Figura 60. Distancia Intercadena ($d\gamma$) de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV	86
Figura 61. Distancia Intercadena ($d\gamma$) de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV	86
Figura 62. Diámetro de las Agrupaciones Aromáticas (Lc) de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV	87
Figura 63. Diámetro de las Agrupaciones Aromáticas (Lc) de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV	88
Figura 64. Número de Hojas Asociadas en un Agrupamiento de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV	88
Figura 65. Número de Hojas Asociadas en un Agrupamiento de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV	89
Figura 66. Peso del Disco Aromático de Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón B y C, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV	89
Figura 67. Peso de la Unidad Laminar de Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón B y C, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV	90
Figura 68. $\tan \delta$ vs Temperatura para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, sin Envejecer	91
Figura 69. $\tan \delta$ vs Temperatura para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, sin Envejecer	92
Figura 70. $\tan \delta$ vs Temperatura para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, Envejecidos RTFOT	92
Figura 71. $\tan \delta$ vs Temperatura para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, Envejecidos RTFOT	93
Figura 72. $\tan \delta$ vs Temperatura para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, Envejecidos PAV	93
Figura 73. $\tan \delta$ vs Temperatura para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, Envejecidos PAV	94
Figura 74. Curva Maestra del Módulo Complejo (G^*) para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, sin Envejecer	94
Figura 75. Curva Maestra del Módulo Complejo (G^*) para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, sin Envejecer	95
Figura 76. Curva Maestra del Módulo Complejo (G^*) para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, Envejecidos RTFOT	95
Figura 77. Curva Maestra del Módulo Complejo (G^*) para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, Envejecidos RTFOT	96

Figura 78. Curva Maestra del Módulo Complejo (G^*) para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, Envejecidos PAV	96
Figura 79. Curva Maestra del Módulo Complejo (G^*) para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, Envejecidos PAV	97
Figura 80. Curvas Maestras del Módulo Complejo (G^*) para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecidos RTFOT y PAV	97
Figura 81. Curvas Maestras del Módulo Complejo (G^*) para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecidos RTFOT y PAV	98
Figura 82. Diagrama Cole-Cole para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, sin Envejecer	99
Figura 83. Diagrama Cole-Cole para los Asfaltos modificados con de Carbón C, Original y Alquilado, sin Envejecer	99
Figura 84. Diagrama Cole-Cole para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, Envejecidos RTFOT	100
Figura 85. Diagrama Cole-Cole para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, Envejecidos RTFOT	100
Figura 86. Diagrama Cole-Cole para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, Envejecidos PAV	101
Figura 87. Diagrama Cole-Cole para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, Envejecidos PAV	101
Figura 88. Índice de Envejecimiento a 10 rad/s para los Asfaltos Modificados con 4 y 6% de Carbón B y C Original y Alquilado a Diferente Temperatura	102
Figura 89. Influencia del Envejecimiento en la susceptibilidad térmica de los Asfaltos Modificados con 4 y 6% de Carbón B y C Original y Alquilado	104
Figura 90. Factor de ahuellamiento del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B Original y Alquilado, sin envejecer	105
Figura 91. Factor de ahuellamiento del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C Original y Alquilado, sin envejecer	105
Figura 92. Factor de ahuellamiento del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B Original y Alquilado, envejecido RTFOT	106
Figura 93. Factor de ahuellamiento del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C Original y Alquilado, envejecido RTFOT	106
Figura 94. Factor de Fisuramiento por Fatiga del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B Original y Alquilado, envejecido PAV	107
Figura 95. Factor de Fisuramiento por Fatiga del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C Original y Alquilado, envejecido PAV	107

INTRODUCCION

En la actualidad, Colombia experimenta el deterioro prematuro de sus vías, debido a la falta de programas de mantenimiento preventivo para evitar el desgaste de la capa asfáltica o la deficiencia estructural por aumento de las cargas para las cuales fueron diseñadas. Estos problemas se ven reflejados en el ahuellamiento, fisuramiento de la superficie de la vía y el desprendimiento de partículas, los cuales influyen negativamente en la vida útil de las carreteras, en los costos de mantenimiento y en el tránsito vehicular.

A nivel mundial se han hecho diferentes estudios en pro de mejorar las propiedades de los ligantes asfálticos con el fin de prevenir o retardar los efectos del envejecimiento y las fallas presentadas como consecuencia de la susceptibilidad térmica o por exceso de cargas. Una de las técnicas empleadas para evitar estos problemas es la modificación de los asfaltos empleados en la construcción de pavimentos, mediante la adición de agentes mejoradores de las propiedades tanto químicas como físicas, la cual ha tenido gran acogida a nivel mundial por los resultados obtenidos.^{1,2,3,7}

Debido a que en nuestro país las condiciones son diferentes a las del resto del mundo debido al clima tropical, los resultados obtenidos de los estudios hechos en otros países como Canadá, Francia, España, etc, no pueden ser reproducidos con fidelidad. Además las condiciones de construcción no son las más adecuadas, posiblemente por falta de recursos o por simple falta de información de las firmas constructoras.

En Colombia se han tenido diferentes experiencias en la modificación de asfaltos, de las cuales las más notables tienen como agentes mejoradores de las propiedades algunos tipos de copolímeros obtenidos químicamente como estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS), etil-vinil-acetato (EVA), caucho-estireno-butadieno (SBR), Elvaloy AM y Eastman EE-2 entre otros, que debido a su naturaleza termoplástica, aumentan el punto de ablandamiento del asfalto, reducen su permeabilidad, cambian las propiedades reológicas y reducen la velocidad de oxidación de los asfaltos durante su uso en carreteras.

El uso de productos carboquímicos no ha tenido la misma intensidad que los mencionados anteriormente, de éstos el de mayor consumo es el negro de humo³⁹, aunque se conoce el empleo de carbón y gilsonita⁵², los cuales presentan resultados favorables como aumento en la resistencia a la deformación permanente, al fisuramiento estructural por fatiga, a la deformación a altas temperaturas y al envejecimiento.

En el presente trabajo se emplean dos carbones bituminosos, provenientes del departamento de Norte de Santander y Cundinamarca; los cuales fueron modificados químicamente en su superficie por reacciones de alquilación y adicionados al asfalto de Apiay en diferentes concentraciones. La modificación química de los carbones se hizo como medio para aumentar la solubilidad de éste en el asfalto y para mejorar la interacción de los dos materiales. La caracterización inicial de las mezclas asfalto-carbón se basó en propiedades como penetración, punto de ablandamiento, ductilidad y punto de

chispa; las cuales cambian en proporción directa con la cantidad de carbón adicionado, por tal motivo, la determinación de la cantidad óptima de carbón a adicionar se basó en la estabilidad física del asfalto modificado.

Una vez calculada la cantidad de carbón para adicionar al asfalto, se procedió al estudio químico y reológico de los asfaltos modificados, lo que mostró un mejoramiento de las propiedades mecánicas del material así como una disminución de su susceptibilidad térmica y una leve tendencia a aumentar la resistencia al envejecimiento.

Mediante el análisis infrarrojo se pudo establecer el cambio en los grupos determinantes en la oxidación del asfalto y los cambios sufridos por la estructura aromática de éste, como el factor de aromaticidad, condensación aromática y grado de ramificación. La difracción de rayos X se empleó en el estudio de la estructura de la fracción de asfaltenos y se pudieron medir los parámetros del cristalito como distancia interlaminar e intercadena, número de hojas aromáticas, diámetro de los discos y de las unidades aromáticas así como el factor de aromaticidad, entre otros.

El estudio reológico de los asfaltos modificados se basó en la medición de los módulos dinámicos, los cuales están relacionados directamente con los problemas sufridos por la carpeta asfáltica en servicio; con los datos obtenidos fue posible calcular el grado de desempeño de los asfaltos, que indica el rango de temperatura en el cual el pavimento tiene pocas probabilidades de sufrir problemas estructurales como consecuencia del gradiente térmico.

Finalmente se estableció que la adición de carbón tiene un efecto favorable en las propiedades mecánicas del asfalto y que adicionalmente cuando se emplean carbones alquilados se mejora la interacción de los dos materiales y es posible tener cambios químicos positivos que ayudan a mantener las propiedades del asfalto modificado con el tiempo.

1. CONCEPTOS GENERALES

1.1. EL CARBON

El carbón es uno de los recursos naturales de mayor importancia en nuestro país, debido a la gran variedad y cantidad de recursos existentes.

El carbón es una roca de origen orgánico, compuesta principalmente por carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y pequeñas cantidades de azufre, formada a partir de la descomposición de la turba, la cual es una mezcla de raíces, cortezas, esporas y material orgánico diverso. Dicha descomposición se ve alterada por la acción de efectos combinados como temperatura, presión, acción microbiana y principalmente por largos periodos de tiempo. Una vez la turba se sedimenta, se inicia el proceso de compactación en el cual el agua sale por compresión. Los productos gaseosos como el metano, etano, etc, son también expulsados y así, el mineral se hace rico en carbono.

El carbón tiene muchas aplicaciones importantes, entre los que se destacan su uso como combustible industrial, generación de electricidad y empresa metalúrgica. Adicionalmente, el carbón es la mayor fuente de combustible para la generación de electricidad; más de la mitad de la producción total mundial provee cerca de 38% de la energía mundial. En la producción de acero, cerca del 60% de la producción global depende de este recurso.

1.1.1. Clasificación de Carbón por Rango

Uno de los sistemas de clasificación del carbón es el conocido como Rango, el cual se basa en el grado de transformación de la materia original en carbón y por tanto en su contenido de carbono. Los rangos del carbón son lignito, sub-bituminoso, bituminoso y antracitas. Los carbones de alto rango tienen alto contenido de carbono y por tanto alto valor calorífico, pero contienen bajas cantidades de hidrógeno y oxígeno. Los carbones de bajo rango, por el contrario, tienen bajo contenido de carbono pero gran cantidad de hidrógeno y oxígeno y de esta forma poco poder calorífico.

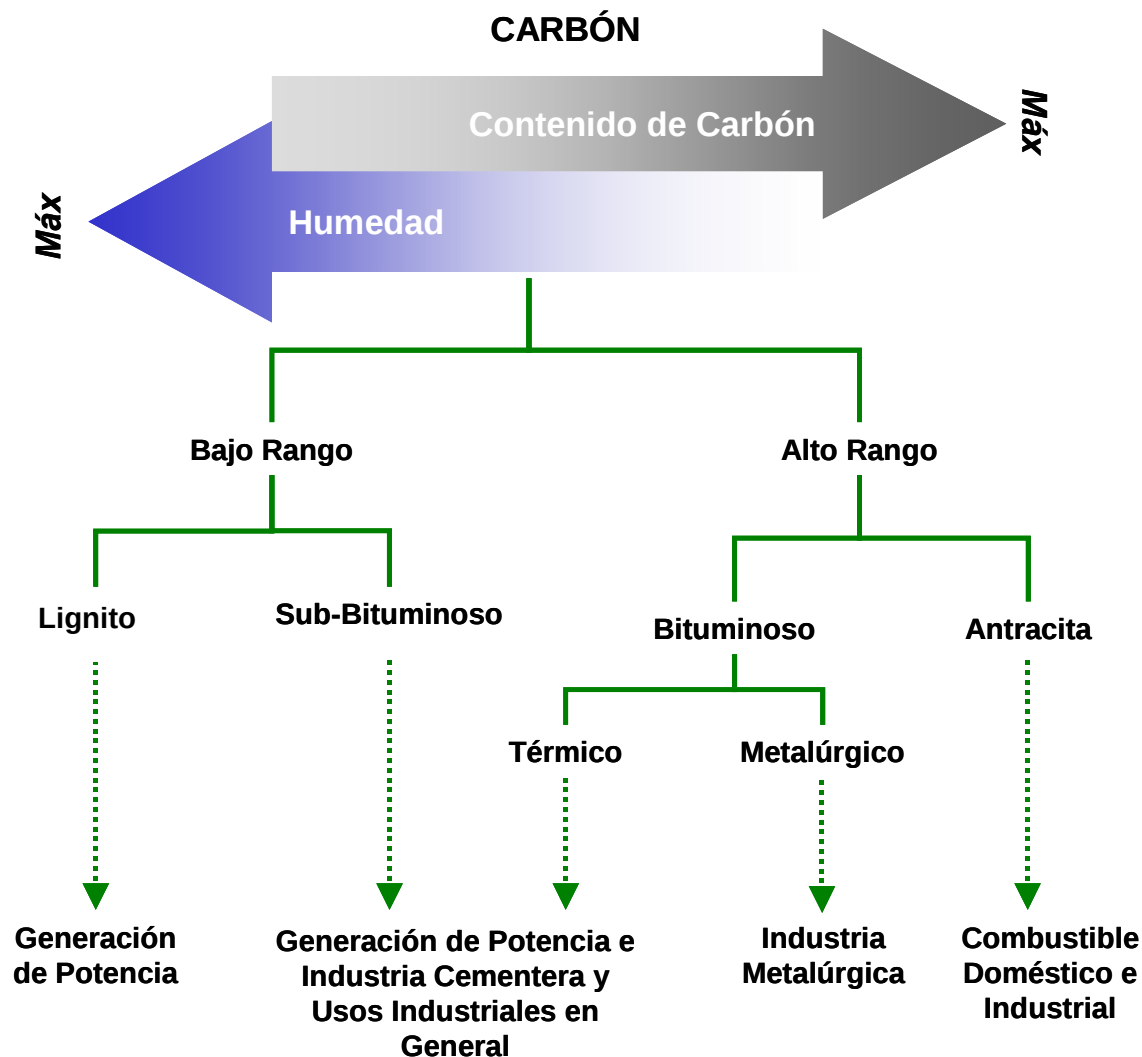
En la Tabla 1 se encuentran los parámetros de la clasificación ASTM por rango para el carbón y en la Figura 1 están relacionados el rango del carbón y sus principales usos en la industria.

Tabla 1. Clasificación ASTM para Carbón por Rango, Norma D388⁶¹

Grupo		Carbono Fijo, % dmmf*		Materia Volátil, % dmmf		Poder Calorífico, BTU/lb		Carácter Aglomerante
		Min	Max	Min	Max	Min	Max	
<i>Antracita</i>	Meta-antracita	98	-	-	2	-	-	No Aglomerante
	Antracita	92	98	2	8	-	-	
	Semi-antracita	86	92	8	14	-	-	
<i>Bituminoso</i>	Bajo en volátiles	78	86	14	22	-	-	Comúnmente Aglomerante
	Medio en volátiles	69	78	22	31	-	-	
	Alto en volátiles A	-	69	31	-	14000	-	
	Alto en volátiles B	-	-	-	-	13000	14000	
	Alto en volátiles C	-	-	-	-	11500	13000	
<i>Sub-Bituminoso</i>						10500	11500	No Aglomerante
	Sub-bituminoso A	-	-	-	-	10500	11500	
	Sub-bituminoso B	-	-	-	-	9500	10500	
	Sub-bituminoso C	-	-	-	-	8300	9500	
<i>Lignito</i>	Lignito A	-	-	-	-	6300	8300	No Aglomerante
	Lignito B	-	-	-	-	-	6300	

* Porcentaje en base seca y libre de materia mineral

Figura 1. Rangos del Carbón y sus Principales Usos



1.1.2. Química del Carbón

- Acción de Solventes

El uso de solventes orgánicos para tratar el carbón se ha empleado como técnica en el estudio de la composición de éstos. Mediante el tratamiento con solventes, es posible aislar el material o materiales de los que el carbón deriva sus diversas propiedades.

Uno de los mecanismos de separación del carbón, es la licuefacción^{34,49,54}, la cual consiste en el tratamiento destructivo de éste mediante el rompimiento térmico de las moléculas en fragmentos de carbón, las cuales son posteriormente estabilizadas por medio de captura de hidrógeno, usualmente a partir de un solvente donador de hidrógeno. La capacidad de

disolución de este solvente, depende de la cantidad de hidrógeno que éste sea capaz de donar. De ésta manera, para una máxima conversión del carbón, debe haber en solución una óptima combinación entre donores de hidrógeno y solvente.

Otros estudios^{53,54,55}, han mostrado buenos resultados en la extracción y desintegración extractiva del carbón mediante el tratamiento sucesivo con diferentes solventes. Estos solventes son: aceite antracénico, quinolina, tetralín, parafina líquida, hexano, benceno, piridina, ceteno, cetanol, entre otros muchos solventes, cada uno de ellos con diferentes porcentajes de extracción a diferentes tiempos de reacción. Cada solvente desintegra el carbón y extrae la porción disuelta. Estos estudios arrojaron que el aceite antracénico es un excelente solvente-donor de hidrógeno que desintegra químicamente al carbón pues interactúa con éste, removiendo los grupos de anillo aromático, dando como resultado una depolimerización-desintegración del carbón.

La solubilización y el producto de la extracción del carbón con solventes es limitada. Diversas técnicas han sido desarrolladas para mejorar dicha extracción, incluyendo métodos físicos y químicos entre los que están la relajación térmica de la estructura del carbón, extracción supercrítica, la reducción alcalina del carbón y la Alquilación, tanto reductiva como no reductiva, del carbón.

- Alquilación de Carbones

La extractabilidad del carbón puede ser mejorada en un alto porcentaje mediante la reacción de alquilación de Friedel-Crafts usando ceteno o cetanol como agente alquilante y aceite antracénico como solvente.^{53,54,55}

La reacción de alquilación del carbón bajo condiciones de Friedel-Crafts consiste en una serie de 4 reacciones consecutivas:

alquilación → transalquilación → deshidrogenación → degradación → disociación

Diferentes combinaciones agente alquilante/solvente pueden aplicarse, como por ejemplo Fenol/Aceite antracénico, Octeno/Parafina líquida, Cetanol/Parafina líquida, Ceteno/Quinolina; sin embargo, estas condiciones de reacción pueden optimizarse⁵⁴, mediante la selección de la combinación que genere el mejor carbón alquilado, o dicho en otras palabras, el carbón que tenga el mayor número de átomos de carbono adicionados por cada 100 gramos de carbón original. De esta manera, se encontró que el ceteno o cetanol actuando como agente alquilante en aceite antracénico como solvente, en presencia de catalizador $AlCl_3$ presentan muy buenos resultados en cuanto a extractabilidad del carbón y relación H/C. Se encontró también que los alcoholes son mejores reactivos que sus correspondientes alquenos, al incrementar la extractabilidad del carbón en este sentido.

1.1.3. Análisis Químico

Para clasificar el carbón se emplean dos tipos de análisis químicos: el análisis próximo y el análisis elemental.

- Análisis Próximo

Indica las cantidades relativas de humedad, materia volátil, carbono fijo y poder calorífico.

- Análisis Elemental o Último

Da las cantidades de los principales elementos químicos del carbón: carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno.

Como complemento a los análisis de clasificación se emplean las técnicas instrumentales para la caracterización del carbón como el análisis infrarrojo y la difracción de rayos X, las cuales permiten el análisis de los grupos funcionales y la estructura del carbón.

- Análisis Infrarrojo (FTIR)

Mediante este análisis es posible determinar la presencia de los grupos funcionales presentes en el carbón. Es un hecho que el carbón contiene muy pocos o está libre de grupos C=O, C=C aislados y enlaces C≡C; por otro lado, se encuentran los grupos alifáticos CH, CH₂ y CH₃, sistemas de anillos aromáticos, C-O- or C-O-C y probablemente enlaces asociados de OH y NH.

Las posiciones de los grupos funcionales más relevantes en el carbón se encuentran en la Tabla 3

Las bandas de absorción a 850, 810 y 750 cm⁻¹ están asignadas a las vibraciones fuera del plano de un grupo CH aislado, dos grupos CH adyacentes y cuatro grupos CH aromáticos. La intensidad relativa de estas bandas pueden dar un indicio de la condensación de los clústeres aromáticos.

Figura 2. Grupos CH aromáticos en el carbón

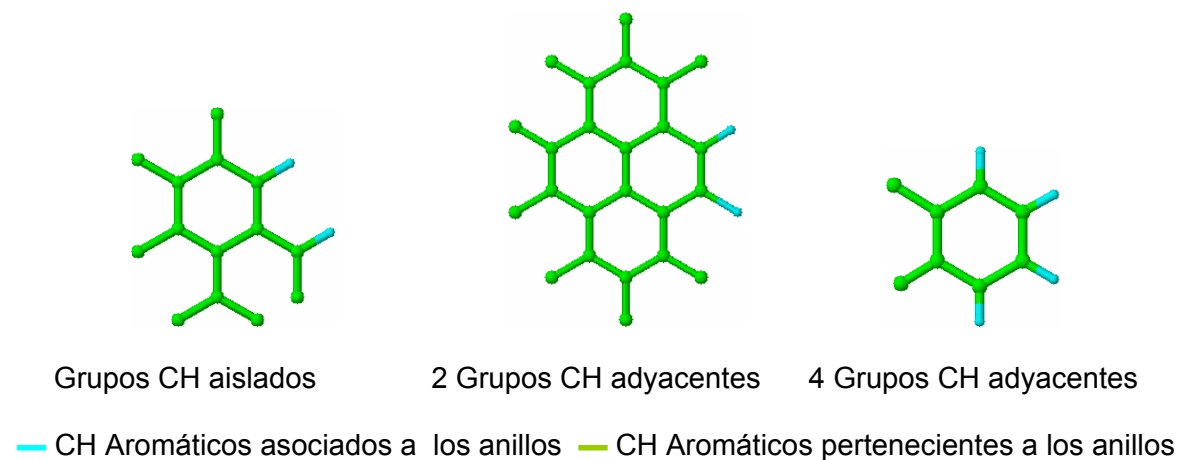


Tabla 2. Análisis Infrarrojo del Carbón⁶¹

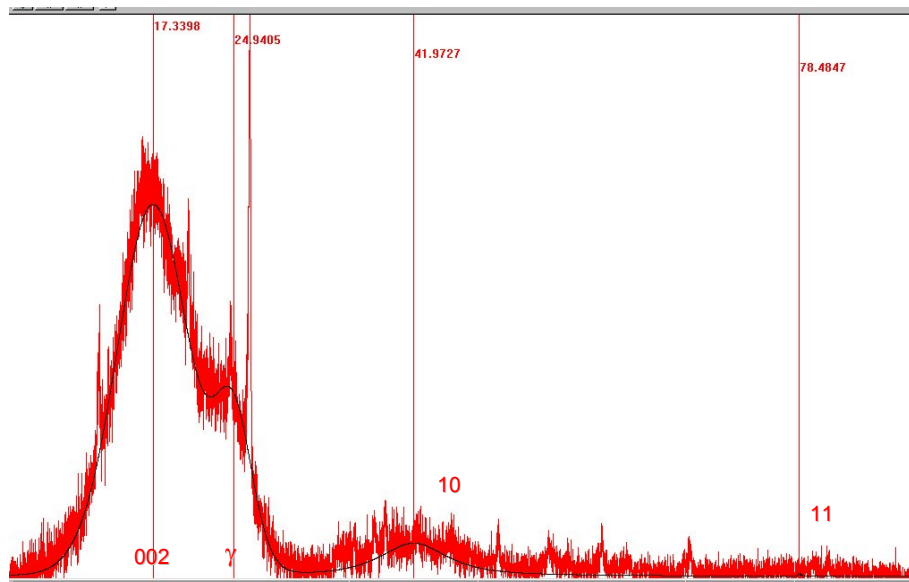
Número de onda cm-1	Banda	Asignación	Presente o Ausente
3330	-	Enlaces de H grupos OH y H ₂ O	Presente
3000	ν (CH _{AR})	Tensiones de estiramiento simétrica y asimétrica de enlace C-H aromáticos	Presente
2900	ν (CH ₃ +CH ₂)	Tensiones de estiramiento simétrica y asimétrica de enlace C-H alifáticos	Presente
1720	ν (C=O)	C=O libre	Ausente en el carbón, presente en lignito y ácido húmico
1660	C=C	C=C aislado	Ausente
1600	-	Anillos aromáticos, posiblemente con conjugaciones de enlaces OH- y grupos C=O	Presente
1520	-	Anillos aromáticos	Ausente en el carbón, presente en lignito
1460	δ (CH ₃ +CH ₂)	Deformación de CH ₃ y CH ₂ alifáticos	Presente
1370	δ (CH ₃)	CH ₃ y CH ₂ cíclicos	Presente
1250	C-O y C-O-C	Esteres y éteres	Presente
1170-1000	C-O-C	Vibración de estiramiento asimétrico	
1030	Si-O-	Ceniza	
850			
810	γ (CH _{AR})	Esqueleto policíclico aromático	Presente en carbón, ausente en lignito
750			
740-720	γ (CH ₂) _n	Vibración de deformación de cuatro grupos metilo	

- Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una herramienta usada para estudiar las irregularidades estructurales de los sólidos.

En los difractogramas aparecen cuatro bandas importantes, la banda 002 ubicada cerca de $2\theta = 14$, la cual se atribuye a las láminas aromáticas, la banda γ que aparece en $2\theta = 25$ y corresponde a las estructuras alifáticas y las bandas 10 y 11, ubicadas en $2\theta = 45$ y 82 respectivamente, Figura 3.

Figura 3. Curva de Difracción de Rayos X de un Carbón Bituminoso



A partir de los parámetros de los difractogramas se pueden calcular algunos parámetros que ayudan a entender los cambios ocurridos en la estructura debido a diferentes factores, en este caso a la reacción de alquilación del carbón. Aunque estos han sido empleados en el estudio de los asfaltenos del asfalto ^{46,64} serán usados para tener una idea de los cambios sufridos por la estructura de los carbones. En la Tabla 3 se encuentran relacionados dichos parámetros y su fórmula. Debido a que los parámetros descritos fueron calculados para el estudio estructural de asfaltenos, la descripción de éstos se hará en la sección 1.2.1.

Tabla 3. Parámetros del cristalito

Parámetro	Fórmula
Factor de Aromaticidad, fa	$A_{002}/(A_{002}+A_{\gamma})$
Distancia Interlaminar, dm	$dm=\tilde{\lambda}(2*\text{sen}\theta_{002})$
Distancia Intercadena, d γ	$d_{\gamma}=\tilde{\lambda}(2*\text{sen}\theta_{\gamma})$
Diámetro de las agrupaciones aromáticas, Lc	$Lc= 0.45/B_{1/2}$
Número efectivo de hojas aromáticas asociadas en un agrupamiento, Me	$Me= Lc/dm$
Diámetro promedio de los discos aromáticos, La	$La=0.92/B_{1/2}$
Carbonos aromáticos por molécula, CA	$CA=La^2/2.62$
Carbonos por unidad aromática, CA'	$CA'=(La+1.23)/0.615$
Peso del disco aromático, PDA	$PDA=12(CA+CA')/2$
Peso de la unidad laminar, PULA	$PULA=PDA/fa$

- **Análisis Termogravimétrico**

Este análisis es una técnica experimental para el estudio de la carbonización, el cual registra la pérdida de masa del carbón por acción del calor. Este experimento se puede llevar a cabo a temperatura constante o aumentando la temperatura a una velocidad constante.

Las reacciones de descomposición del carbón que ocurren bajo la acción del calor se estudian mejor mediante un termo-balance, midiendo la pérdida de peso del material calentado a una velocidad ajustable. Las curvas de peso obtenidas hacen posible obtener la velocidad de pérdida de peso como una función de la temperatura y el tiempo, curvas de desvolatilización.

Generalmente los termogramas presentan dos picos en la curva de desvolatilización, uno entre 350 y 550°C y otro cerca de 700°C. El primer pico se relaciona con la primera desvolatilización en la que los compuestos que contiene carbono, hidrógeno y oxígeno se liberan. El segundo pico es causado por la segunda desgasificación en la que se remueven metano e hidrógeno principalmente.

Normalmente los estudios de termogravimetría se hacen de dos formas:

- Determinando la velocidad de pérdida de peso como función del tiempo a temperatura constante
- Determinando la velocidad de pérdida de peso como función de la velocidad de calentamiento

En los dos casos el rango y la petrografía del carbón son variables independientes.

1.2. EL ASFALTO

Material café oscuro a negro, de consistencia semisólida y naturaleza orgánica. Existen varios tipos de asfaltos, de origen natural y artificial. Entre los naturales se encuentran las arenas impregnadas con bitumen, gilsonita, grahamita, etc, mientras que los artificiales son obtenidos a partir del residuo de la refinación del petróleo.

1.2.1. Composición Química del Asfalto

El comportamiento y propiedades del asfalto dependen en gran parte de sus constituyentes principales, los cuales se dividen en grupos de hidrocarburos que difieren unos de otros por peso molecular, punto de ebullición y otras características, los cuales, se dice que se encuentran en una solución coloidal. La denominación de estos grupos depende en gran parte del método de separación usado.

Actualmente se usa el método de Corbett por el cual se separa el asfalto en cuatro fracciones, saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos.

Se considera que las partículas de mayor peso molecular, asfaltenos, se encuentran recubiertos por una película de resinas y dispersos en los constituyentes de menor peso molecular, aromáticos y saturados. Sin embargo, el arreglo exacto de las fracciones puede variar dependiendo de las cantidades relativas de ellas. El tipo de arreglo y el grado de asociación entre las partículas de asfaltenos, son los que predominan en el comportamiento reológico de los asfaltos.

Los asfaltenos son partículas sólidas de color negro, insolubles en n-heptano y solubles en tolueno y disulfuro de carbono, que aportan principalmente a las propiedades reológicas del asfalto. Son obtenidos por precipitación con solventes parafínicos de bajo punto de ebullición como el n-heptano, n-pentano y benceno. Están constituidos por hidrocarburos aromáticos condensados con cadenas alifáticas y contienen heteroátomos asociados a los anillos como nitrógeno y azufre. Su peso molécula se varia en un amplio rango, desde 1,000 a 2,000,000.⁹

La fracción de resinas se obtiene en mezcla con los aromáticos y saturados como filtrado en la precipitación de los asfaltenos, y es separada de esta mezcla, mediante cromatografía líquida en columna empacada. Las resinas son de color café oscuro brillante, de consistencia pesada y son semisólidas o sólidas a temperatura ambiente; altamente adhesivas y de peso molecular entre 800 y 2000 cuando son separadas por cromatografía líquida. La fracción de resinas actúa como dispersante o peptizante de los asfaltenos en la estructura coloidal.

Los aromáticos son una fracción líquida viscosa con estructura molecular formada por anillos aromáticos que contienen mayor número de estructuras alifáticas asociadas, en comparación con la fracción de resinas. Esta es la fracción que tiene una mayor susceptibilidad al envejecimiento.^{4,9}

Los Saturados son líquidos incoloros y están constituidos principalmente por hidrocarburos cíclicos y cadenas alifáticas saturadas, hacen parte de los aceites en los cuales se encuentran dispersos los asfaltenos junto con los aromáticos y las resinas.

1.2.2. Propiedades Coloidales de los Asfaltos

Las propiedades de los asfaltos dependen en gran parte del grado de dispersión de los asfaltenos, lo cual está relacionado con la capacidad de peptización de las resinas, las características de los asfaltenos y de la poder solvente de los aceites que componen el medio que rodea las agregaciones asfaleno-resina.

Los tipos de estructuras coloidales en los asfaltos son sol y gel, y debido a que no existe una línea divisoria definida entre ellas, los materiales que se encuentran entre estos extremos son llamados sol-gel.

Los asfaltos tipo sol tienen bajo a nulo contenido de asfaltenos y por tanto no presentan miscelas. A alta temperatura se comportan como fluidos newtonianos, en estado sólido son frecuentemente cristalinos y quebradizos.

Los del tipo gel tienen gran cantidad de miscelas, debido a su alto contenido de asfaltenos y poca o baja peptización por la poca cantidad de resinas. A temperatura ambiente, su estructura es compacta y solo se ve afectada por la acción de solventes o por un aumento de temperatura.

La mayoría de asfaltos se encuentran en el tipo sol-gel, éstos tienen un porcentaje de asfaltenos entre 20 y 40% y presentan un buen contenido de miscelas.

Teniendo en cuenta la composición del asfaltos se calcula el índice de inestabilidad coloidal o de Gaestel (IIC), el cual representa el tipo de estructura presente en dicho asfalto, relacionando los porcentajes de las fracciones mediante la expresión:

$$IC = \frac{\text{saturados} + \text{asfaltenos}}{\text{naftenoaromáticos} + \text{polararomáticos}}$$

El valor medio para este parámetro es 0.6, valores mayores se asocian con estructura tipo gel y valores menores con estructura tipo sol, aunque no es posible definir exactamente la línea divisoria entre las dos estructuras. Los asfaltos no presentan una estructura definida sol o gel sino que tienen una estructura intermedia tipo sol-gel. De esta forma el valor del IC representa hacia que tipo se acerca más la estructura del asfalto estudiado.

Otro factor que afecta la estructura coloidal de los asfaltos es la presencia de parafinas, que presentan disturbios en la formación de las miscelas y actúan como agentes precipitantes debido a que producen interfaces en forma de cristales definidos entre las miscelas y el medio aceitoso afectando la orientación de éstas últimas.

1.2.3. Modificación de Asfaltos

Una respuesta a los problemas presentados por el deterioro prematuro de las vías es la modificación química de los asfaltos empleados en la construcción de pavimentos, mediante la adición de agentes mejoradores de las propiedades tanto químicas como físicas de los asfaltos.^{1,3,21}

Los principales tipos de modificadores para asfaltos son los copolímeros de bloque como el estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-butadieno-caucho (SBR), etil-vinil-acetato (EVA), Elvaloy AM y Eastman EE-2 entre muchos otros,^{1,3,14,23,32,35} los cuales aportan flexibilidad y resistencia; otro tipo de modificador es el negro de humo que actúa como un agente de refuerzo para evitar los problemas de ahuellamiento.^{15,39}

Las principales causas del interés en la modificación de los asfaltos se basa en que las fuentes de los crudos empleados para la refinación y posterior fabricación de asfaltos cambia constantemente afectando directamente las propiedades químicas y reológicas de los ligantes asfálticos. Adicionalmente, las vías construidas deben soportar cargas de tráfico mayores a las calculadas inicialmente para su diseño.

Con relación a los asfaltos para la elaboración de pavimentos, éstos deben cumplir con una serie de requerimientos mínimos durante la elaboración, colocación y puesta en servicio de la mezcla asfáltica, los cuales garantizan el óptimo desempeño de ésta una vez sometida a la acción del tránsito y el clima, como por ejemplo:

- La viscosidad del asfalto es muy importante, durante el proceso de mezclado en la planta para facilitar el cubrimiento de las partículas de agregado y durante la puesta en servicio para una eficiente compactación de la mezcla asfáltica. Si el ligante es muy viscoso no es posible lograr un cubrimiento total y si está demasiado fluido, a pesar de lograrse es posible que presente escurrimiento durante el transporte y posterior extendido.
- A la temperatura de servicio, alrededor de 60°C, todo ligante asfáltico debe poseer la suficiente rigidez para controlar el fenómeno de ahuellamiento, sin que se produzca rigidización a temperatura ambiente que pueda inducir un fisuramiento prematuro.
- A temperaturas medias y bajas de servicio el cemento asfáltico debe tener una baja rigidez y presentar un cierto grado de recuperación elástica ante la acción del tránsito y los cambios bruscos de temperatura, con el fin de disminuir los riesgos de fisuramiento.
- Los asfaltos deben presentar una composición química estable con el propósito de resistir las causas generadoras de envejecimiento y preservar su capacidad adherente con los agregados en presencia de agua.

Las principales consideraciones que se deben tener en cuenta para la modificación de cualquier tipo de bitumen y antes de elegir el agente modificador para no incurrir en costos innecesarios son:³

- Característica a mejorar. Debemos evaluar cual característica específica se requiere cumplir al adicionar el modificador y las limitaciones que tiene en ese aspecto el ligante original.
- Elegir el mejor modificador. No todos los modificadores son buenos para mejorar una determinada característica. Algunos la mejoran y otros pueden comprometer el comportamiento de toda la mezcla asfáltica. Por ejemplo, algunos modificadores mejoran el comportamiento a temperaturas altas de servicio, mediante su rigidización, generando un efecto secundario a temperaturas medias que puede llevar a la aparición de fisuramiento prematuro. Es necesario evaluar los efectos secundarios que se pueden derivar al utilizarlo para proporcionar una característica.
- Elegir el mejor sistema de incorporación al cemento asfáltico. Esta elección será más difícil entre mayor sea el número de sistemas disponibles. Por lo general el distribuidor del producto recomienda un sistema, el cual debe evaluarse y en algunos casos adaptarse a las condiciones propias de la planta.
- Evaluar la compatibilidad química entre el modificador y el cemento asfáltico. En todos los casos se debe estudiar detenidamente el grado de afinidad entre los materiales, pues desafortunadamente, no se ha desarrollado un método de evaluación integral que tenga en cuenta todas las situaciones.
- Realizar una evaluación económica. La inversión inicial se debe justificar con el incremento de la vida útil.
- Evaluar el efecto de los modificadores en la salud y seguridad del operario.

1.2.4. Envejecimiento Simulado de Asfaltos

El envejecimiento simulado de los asfaltos se usa como una herramienta para predecir de forma rápida y sencilla los efectos producidos en el proceso de mezclado en planta con los agregados pétreos y en su vida útil como pavimento.

La normativa SHRP propone dos tipos de envejecimiento que simulan los procesos nombrados anteriormente, los cuales son:

- Envejecimiento en Película Delgada Rotatoria

Conocido por su sigla en inglés RTFOT (Rolling thin film oven test) simula el envejecimiento sufrido por el asfalto cuando se somete al proceso de mezclado en caliente con los agregados. Determina la pérdida de masa por volatilización u oxidación-deshidrogenación y da a conocer las propiedades del ligante en el momento que empieza a desempeñarse como pavimento.

- Envejecimiento a Presión

El método PAV (Pressure aging vessel) simula el envejecimiento sufrido por el asfalto luego de permanecer en servicio como pavimento en un tiempo que oscila entre 5 y 10 años.

1.2.5. Análisis Químico de Asfaltos

Dentro de las técnicas de análisis químico se encuentran principalmente el análisis infrarrojo y la difracción de rayos X, a continuación veremos los datos más relevantes en el empleo de éstas técnicas para la caracterización de asfaltos.

- Análisis Infrarrojo

El análisis infrarrojo, al igual que para el carbón, revela la distribución de los grupos funcionales presentes en el asfalto como el grupo hidroxilo de fenoles, grupos carbonilo y carboxilo, grupo sulfóxido y cadenas alifáticas entre otros. En la Tabla 4 se encuentran relacionadas las bandas presentes en el espectro infrarrojo del asfaltos y su respectiva asignación al grupo funcional correspondiente.

Tabla 4. Asignación de las Bandas del Análisis Infrarrojo de los Asfaltos ^{12,13,16}

Frecuencia (cm⁻¹)	Banda	Asignación
3050	$\nu(\text{CH}_{\text{AR}})$	Tensiones de estiramiento simétrica y asimétrica de enlace C-H aromáticos
2922-2852	$\nu(\text{CH}_3+\text{CH}_2)$	Tensiones de estiramiento simétrica y asimétrica de enlace C-H alifáticos
1720-1700	$\nu(\text{C=O})$	Modos de vibración de grupos carbonilo y carboxilo.
1605	$\nu(\text{C=C})$	Tensiones de vibración de estiramiento de carbonos aromáticos
1465	$\delta(\text{CH}_3+\text{CH}_2)$	Tensiones de deformación de grupos metileno y metilo
1365	$\delta(\text{CH}_3)$	Tensiones de deformación de grupos metilo $-\text{CH}_3$
1000-1050	C-O-C	Vibraciones de grupo C-O-C de ésteres, éteres
1063-1030	S=O	Metil fenil sulfóxido
700-900	$\gamma(\text{CH}_{\text{ARn}})$	Vibraciones de deformación fuera del plano de enlaces C-H aromáticos; región de sustitución de anillos aromáticos
870	$\gamma(\text{CH}_{\text{AR1}})$	Vibración de 1 enlace C-H aromático, e indica posible pentasustitución del anillo
814	$\gamma(\text{CH}_{\text{AR2,3}})$	Vibración de 2 o 3 grupos C-H aromáticos adyacentes
750	$\gamma(\text{CH}_{\text{AR4}})$	Vibración de 4 grupos C-H aromáticos adyacentes
720	$r(\text{CH}_2)_n$	Vibración de mas de 4 grupos metileno lineales

Teniendo en cuenta las intensidades o las áreas de las bandas encontradas en el espectro, se pueden calcular algunas relaciones que muestran los cambios estructurales sufridos por el asfalto debidos a diferentes procesos, como son:

Aromaticidad relativa, que relaciona las bandas $\nu(\text{C}=\text{C})$ y $\nu(\text{CH}_3+\text{CH}_2)$. Grado de ramificación $\delta(\text{CH}_3)/\delta(\text{CH}_3+\text{CH}_2)$, longitud de las cadenas alifáticas $r(\text{CH}_2)_n/\nu(\text{CH}_3+\text{CH}_2)$ y las relaciones $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}2,3})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$ y $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}4})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$ que se relacionan con el grado de condensación de la estructura aromática.

- Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X se emplea en el estudio de la estructura de los asfaltenos, la fracción sólida del asfalto. Mediante los datos obtenidos de los difractogramas se calculan los parámetros que indican los cambios estructurales sufridos por esta fracción debido a la modificación y envejecimiento de los asfaltos.

Los parámetros estructurales del cristalito son:

- *Aromaticidad:*
$$fa = \frac{A_{002}}{A_{002} + A_{\gamma}}$$

- *Distancia Interlaminar:*
$$d_m = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

Donde,

λ , es la longitud de onda de la radiación incidente (Å),
 θ , es el ángulo de incidencia (grados) de la banda 002.

- *Distancia Intercadena:*
$$d_{\gamma} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$$

Donde,

λ , es la longitud de onda de la radiación incidente (Å),
 θ , es el ángulo de incidencia (grados) de la banda γ .

- *Diámetro de las Agrupaciones Aromáticas:*

$$Lc = \frac{0.45}{B_{1/2}}$$

$$B_{1/2} = \frac{\sin\theta_{002}}{\lambda}$$

θ se da en términos de FWHM de la banda 002

- *Diámetro Promedio de los Discos Aromáticos:*

$$La = \frac{0.92}{B_{\frac{1}{2}}}$$

$$B_{\frac{1}{2}} = \frac{\text{sen } \theta_{10-11}}{\lambda}$$

θ se da en términos de FWHM de la banda 10 o 11.

- *Número Efectivo de Hojas Aromáticas:* $Me = \frac{Lc}{dm}$
- *Carbonos Aromáticos por Molécula:* $C_A = \frac{La^2}{2.62}$
- *Carbonos por Unidad Aromática:* $C_{A'} = \frac{(La + 1.23)}{0.615}$
- *Peso Promedio del Disco Aromático:* $PDA = 6(C_A + C_{A'})$
- *Peso de la Unidad Laminar:* $PULA = \frac{PDA}{fa}$

1.2.6. Análisis Reológico de Asfaltos

El análisis reológico de los asfaltos se ha convertido en una herramienta útil para determinar el grado de desempeño del ligante en la capa asfáltica. Los constantes problemas de ahuellamiento y fisuramiento han llevado a desarrollar estudios basados en la reología de los asfaltos como el programa estratégico de investigación en carreteras (SHRP) presentado en 1987. Este documento da especial importancia a los ensayos dinámicos de corte realizados en la región viscoelástica lineal del material.

El asfalto es un fluido newtoniano cuando se encuentra a las condiciones de mezclado con los agregados pétreos. La región viscoelástica lineal describe la resistencia del bitumen a las cargas del tráfico. Finalmente, la región cercana o por debajo de la temperatura de transición vítrea es donde se presentan los problemas de rompimiento térmico. Por tal motivo, el estudio y entendimiento de las propiedades reológicas en uno de los puntos más importantes en la caracterización de los asfaltos para la construcción de vías.

El asfalto es un material viscoelástico lo que significa que a baja temperatura se convierte en un sólido quebradizo, mientras que a alta temperatura es un líquido viscoso, estas propiedades son las que hacen que se presenten los problemas de fisuramiento por baja temperatura y ahuellamiento de la capa asfáltica a temperaturas elevadas de servicio.

Los ensayos realizados para la caracterización reológica de los asfaltos se basan en la medición de los módulos dinámicos, G^* , G' y G'' , los cuales se relacionan con la temperatura y con el ángulo de fase para poder determinar la respuesta de este material a las condiciones de mezclado y puesta en servicio.

- Conceptos básicos
- Módulo Complejo, G^*

Mide la resistencia total de una material cuando es sometido a una deformación.

$$G^* = \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0} \right) \cos \delta + i \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0} \right) \sin \delta$$

donde:

γ es la deformación aplicada,
 τ es el esfuerzo resultante y
 δ es el ángulo de fase

- Módulo de almacenamiento, G'

Este módulo es la componente real del módulo complejo y está relacionado con el almacenamiento de energía por ciclo de carga, componente elástica.

$$G' = \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0} \right) \cos \delta$$

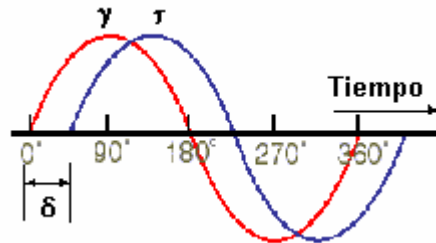
- Módulo de pérdida, G''

Es la componente imaginaria del módulo complejo y representa las pérdidas o la energía disipada por ciclo de carga, componente viscosa.

$$G'' = \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0} \right) \sin \delta$$

- Angulo de fase, δ

Es una medida de la respuesta viscosa del material y representa el tiempo de retraso entre la aplicación de la carga (deformación) y el esfuerzo resultante.



- Factor de disipación

Este factor mide la relación de energía disipada a energía acumulada por ciclo de carga y se representa como $\tan \delta$.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

- Factor de ahuellamiento

El ahuellamiento es una falla muy común, especialmente en climas cálidos, debida a la deformación permanente por flujo lateral de tipo plástico de la mezcla asfáltica por las huellas de los vehículos.

El factor de ahuellamiento representa la energía disipada por ciclo de carga a esfuerzo constante. Para minimizar el efecto de ahuellamiento en los pavimentos, el asfalto debe tener un módulo complejo alto y un ángulo de fase pequeño. El factor de ahuellamiento relaciona los parámetros anteriores mediante la relación $G^* / \sin \delta$, la cual debe mantener un valor alto que asegure un comportamiento más elástico.

- Factor de fisuramiento por fatiga

El fisuramiento puede estar relacionado o no con las cargas del tránsito. El fisuramiento asociado con las cargas se denomina fisuramiento por fatiga o piel de cocodrilo, y está relacionado con el grado de rigidez del asfalto a temperaturas medias y bajas de servicio y es ocasionado por la repetición de cargas que inducen esfuerzos a tracción mayores a la capacidad del material.

Para evitar el fisuramiento por fatiga a temperatura baja, es necesario limitar la rigidez del ligante asfáltico, de esta forma la relación $G^* \sin \delta$ debe mantener un valor bajo.

- Principio de superposición tiempo-temperatura

Debido a la naturaleza viscoelástica del asfalto, su comportamiento reológico depende tanto de la temperatura como de la velocidad de aplicación de las cargas. El comportamiento a alta temperatura y tiempo corto de aplicación de la carga equivale a lo ocurrido si la carga es aplicada durante tiempos más largos a temperatura baja.

Debido a que la adquisición de datos no se puede hacer en un amplio rango de velocidad, es necesario emplear un método que permita correlacionar los datos tomados en un amplio rango de temperatura para describir las propiedades reológicas del material en un amplio rango de frecuencia, inclusive fuera del rango de trabajo del equipo empleado.

Los datos reológicos tomados en barridos de frecuencia (variación de la frecuencia de aplicación de la deformación) realizados a diferentes temperaturas generan familias de curvas que se pueden superponer aplicando un factor de ajuste a_T .

Como resultado se presenta una curva a una temperatura de referencia (T_0) y es denominada "Curva Maestra".

La correlación del factor de ajuste a_T con la temperatura se hace mediante la ecuación de Williams-Landel-Ferry:

$$\log a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)}$$

donde:

T es la temperatura original del barrido de frecuencia

T_0 es la temperatura de referencia a la cual se va a hacer la curva maestra

C_1 y C_2 son constantes que se obtienen de graficar $(T - T_0)/\log a_T$ vs $(T - T_0)$, siendo C_1 la pendiente de la recta obtenida y C_2/C_1 el punto de intercepción de dicha recta

Para la obtención de las curvas maestras es importante tener en cuenta el siguiente procedimiento:

1. Realizar barridos de deformación a diferentes temperaturas para conocer la zona viscoelástica lineal, la cual se considera con aquella hasta donde una propiedad no varía más allá del 10% de su valor inicial. Como resultado, se selecciona la deformación a la cual se realizarán los barridos de frecuencia para la construcción de las curvas maestras.
2. Realizar los barridos de frecuencia a diferentes temperaturas a la deformación obtenida en el paso anterior
3. Seleccionar una temperatura de referencia, que puede estar relacionada con la temperatura de servicio del pavimento en estudio.
4. El procesamiento de datos puede hacerse de forma manual o mediante el software del equipo para la construcción de las curvas maestras, las cuales pueden

relacionar cualquiera de las propiedades medidas como G^* , G'' , G' o viscosidad compleja (η^*) y sus componentes real (η') o imaginaria (η'')

- Determinación del Grado de Desempeño

El grado de desempeño del asfalto se calcula para conocer el rango de temperatura en el cual el asfalto no presenta problemas de ahuellamiento a alta temperatura o fractura por baja temperatura.

Para determinar este rango, es necesario medir las propiedades del material a diferentes temperaturas según sea su estado de envejecimiento; para tal fin se emplean dos tipos de reómetros, el de corte dinámico (DSR) y el de flexión de viga (BBR). En estos equipos es posible medir tanto los módulos dinámicos del material como la rigidez de éste a baja temperatura y calcular los diferentes factores que determinan el comportamiento del asfalto.

Para los asfaltos sin envejecer (originales o base), se miden tanto el módulo complejo como sus componentes y el ángulo de fase, a las temperaturas máximas de servicio. Para que el asfalto tenga resistencia al ahuellamiento el factor $G^*/\sin\delta$ debe ser mayor que 1 kPa. Los asfaltos envejecidos en película delgada rotatoria deben presentar, a las mismas temperatura un factor $G^*/\sin\delta$ mayor a 2.2 kPa.

Para los asfaltos envejecidos a presión, los cuales representan el envejecimiento luego de varios años de servicio, se toman mediciones en el reómetro de corte dinámico a temperaturas medias de servicio, en las que el factor de fisuramiento por fatiga ($G^*\sin\delta$) no debe ser mayor a 5000kPa.

La determinación del fisuramiento térmico del material se hace para los asfaltos envejecidos PAV, ya que cuando el material envejece pierde plasticidad y debido a la contracción sufrida por las bajas temperaturas puede presentar fallas. El asfalto envejecido PAV se ensaya en el equipo de flexión de viga, en el cual se mide la rigidez del material cuando es sometido a una carga estática que lo deforma. Para que el material cumpla con los requisitos mínimos exigidos, la rigidez a la temperatura de prueba no debe ser mayor a 300 Mpa después de 60 segundos. Otro factor que se toma en cuenta es el parámetro "m", que representa la pendiente de la curva del logaritmo de la rigidez contra el logaritmo del tiempo, el cual no debe ser menor de 0.3 a los 60 segundos.

2. METODOLOGÍA

El objetivo principal de esta tesis es el estudio del efecto de la adición de carbón mineral pulverizado, modificado por reacciones de alquilación, en las propiedades fisicoquímicas del asfalto colombiano Apiay.

Para el trabajo se seleccionaron dos carbones minerales bituminosos, provenientes de la región de Cundinamarca (B) y Norte de Santander (C), caracterizados mediante análisis próximo y elemental, valor calorífico, índice de hinchamiento, densidad de carga, espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X. Estos carbones fueron pulverizados en un molino de bolas y posteriormente tamizados hasta obtener un tamaño máximo de 75µm (Malla 200).

Se procedió a modificar superficialmente los carbones, por reacciones de alquilación, con el objetivo de aumentar su solubilidad en el asfalto y así mejorar la interacción entre los dos materiales. El procedimiento para la reacción de alquilación está basado en trabajos realizados en el Centro para Estudios Energéticos del Instituto Tecnológico de India.^{53,54,55} Como agente alquilante se empleó Cetanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OH}$), como solvente Aceite Antracénico suministrado por Acerías Paz del Río y como catalizador Cloruro de Aluminio (AlCl_3).

El asfalto empleado para el estudio es el de la refinería de Apiay, conocido por su reactividad química, el cual es una mezcla de los crudos Castilla(65%) y Apiay (35%). La caracterización del asfalto original comprende propiedades fisicoquímicas como penetración, punto de ablandamiento, punto de chispa, ductilidad, curva reológica, densidad de carga, temperatura de agrietamiento, contenido de ceras, análisis SARA, análisis elemental, espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X, así como envejecimiento simulado en película delgada rotatoria (RTFO) y envejecimiento a presión (PAV).

El carbón, tanto original como alquilado, se adicionó al asfalto Apiay en porcentajes del 2 al 10% en peso, estas mezclas se estudiaron mediante pruebas físicas como penetración, punto de ablandamiento, punto de chispa, ductilidad, viscosidad (curva reológica) y pruebas de estabilidad de la mezcla. Teniendo en cuenta los resultados de dichas pruebas se determinó el porcentaje de adición de carbón a adicionar para complementar el estudio con propiedades como densidad de carga, temperatura de agrietamiento, solubilidad en tricloroetileno y contenido de ceras, así como el análisis químico de los asfaltos modificados mediante análisis SARA, análisis elemental, espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X y para el análisis de las propiedades reológicas del asfalto modificado.

2.1. REACCIÓN DE ALQUILACIÓN

El procedimiento para la reacción de alquilación está basado en trabajos realizados en el Centro para Estudios Energéticos del Instituto Tecnológico de India.^{53,54,55}

Los reactivos usados fueron: como solvente, Aceite Antracénico, obtenido mediante la carbonización del carbón, suministrado por Acerías Paz del Río, con un punto inicial de ebullición de 230°C; como agente alquilante, Cetanol comercial granulado, con rango de fusión de 46 a 49°C. Se estimó el uso de Cloruro de Aluminio analítico como catalizador, el cual funde a 178°C y ebulle a 183°C.

Para la reacción de alquilación se hizo el montaje de un reactor de vidrio con tres (3) bocas esmeriladas, de 2 litros de capacidad, la temperatura de reacción se mantuvo por medio de una manta de calentamiento, la agitación se hizo mediante un agitador en acero inoxidable, la reacción fue realizada a presión atmosférica por reflujo con un refrigerante de vidrio. La temperatura de reacción estuvo entre 260°C y 270°C, la cual se encuentra en el rango de ebullición del Aceite Antracénico, ver Anexo A. En la Figura 1. se encuentra el diagrama del montaje para alquilación empleado.

Figura 4. Montaje para la Reacción de Alquilación de Carbón



La recuperación del producto se hizo por lavado con Metanol, con lo cual se retira el cetanol que no reaccionó. Para las reacciones catalizadas, el producto debió ser acidulado con HCl al 15%, para retirar el AlCl_3 , y lavado con agua desionizada, para retirar el HCl. El carbón alquilado se secó durante 4 horas a 105°C en el horno.

Se hicieron experimentos a diferentes tiempos de reacción, 3, 6 y 12 horas, con y sin catalizador. El objetivo principal fue encontrar la reacción más favorable para que cada carbón obtuviera el máximo grado de alquilación, determinado mediante el cambio en la banda del espectro infrarrojo correspondiente a la vibración de grupos alifáticos.

El análisis infrarrojo de las muestras de carbón, original y alquilado, se realizaron mediante pastilla de KBr, para tal efecto se prepararon muestras de 50mg al 5% en peso de carbón. Los espectros fueron tomados en un equipo Tensor 27 marca BRÜKER, en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} .

Los carbones originales y alquilados fueron examinados por difracción de rayos X en un equipo RIGAKU, las condiciones de medición fueron: 40kV, 20mA, slits: DS 1.0, RS 0.3 y SS 1.0, velocidad de barrido de 1°/min y muestreo de 0.01° en un rango de 2 a 90°C 2θ.

El análisis elemental, C,H y N, de los carbones originales y alquildos se realizó en un analizador elemental Perkin Elmer 2400 Serie_2 CHNS/O y la determinación de S mediante el analizador LECO SC132.

El estudio Termogravimétrico se hizo en un V 2.5H TA Instruments-Thermal Análisis, TGA Modulated 1000 °C; a una velocidad de calentamiento de 20°C por minuto. Inicialmente se inyectó Nitrógeno a 100ml/s, cuando no la pérdida de peso llegó a ser constante se inyectó aire a 100 ml/s para quemar el residuo.

2.2. MODIFICACIÓN DE ASFALTO CON CARBÓN

Las condiciones para la modificación del asfalto Apiay con carbón fueron las mismas que en un estudio similar realizado en el Instituto Colombiano del Petróleo.⁵² Para la preparación de las muestras se empleó entre 700 y 800 g de asfalto el cual se mezcló con los carbones originales B y C y los carbones alquilados BA y CA, en proporciones de 2 a 10 % en peso. El proceso de mezclado se realizó a una temperatura de 185°C durante 2 horas y 30 minutos; la agitación se hizo de acuerdo al volumen y al tipo de recipiente utilizado, para la cantidad de muestra empleada la agitación estuvo alrededor de 200rpm.

2.3. CARACTERIZACIÓN DE ASFALTOS

Tanto el Asfalto Apiay como los asfaltos modificados, fueron caracterizados fisicoquímicamente, empleando pruebas estándar que se realizaron según normas nacionales e internacionales de acuerdo con las condiciones que se presentan en la tabla .

Tabla 5. Ensayos, Condiciones y Normas para la Caracterización de Asfaltos

Ensayo	Unidad	Condición	Norma
Ductilidad	cm	25 °C, 5 cm/min	ASTM D113
Penetración	1/10 mm	25 °C, 100 g, 5 s	ASTM D5
Punto de Ablandamiento	°C	Agua destilada	ASTM D36
Punto de Chispa	°C	Copa abierta de Cleveland	ASTM D92
Curva Reológica	Poises	60-180°C	ASTM D4402
Temperatura de Agrietamiento	°C	Etanol	Procedimiento Ruso
Densidad de Carga		-	-
Contenido de Ceras	% w/w	-	UOP 86

2.4. ENVEJECIMIENTO SIMULADO

EL ENVEJECIMIENTO DE LOS ASFALTOS SE HIZO TENIENDO EN CUENTA LA NORMATIVA SHRP, LA CUAL REFIERE LOS ENSAYOS DE PELÍCULA DELGADA ROTATORIA Y ENVEJECIMIENTO A PRESIÓN COMO MÉTODOS PARA SIMULAR LOS PROCESOS DE MEZCLADO Y SERVICIO DE LA CAPA ASFÁLTICA.

Figura 5. Recipiente de Vidrio para el Ensayo de Envejecimiento en Película Delgada Rotatoria



Figura 6. Horno para el Ensayo de Envejecimiento en Película Delgada Rotatoria



El envejecimiento RTFOT, película delgada rotatoria, se llevó a cabo en un horno DESPATCH a una temperatura de 163°C durante 85 minutos. Las muestras se vierten en recipientes de vidrio, especialmente diseñados para dicha prueba. En la Figura 5 se muestran los recipientes empleados para la prueba de envejecimiento RTFOT, a la

izquierda se ve el recipiente con la muestra antes del ensayo y a la derecha el recipiente con la muestra luego del ensayo, en la Figura 6 se encuentra el horno especialmente diseñado para esta prueba, el cual cuenta con inyección de aire y un carrusel para la colocación de las muestras.

Para el envejecimiento a presión (PAV), se empleó el horno GALLENKAMP dentro del cual se encuentra el reactor donde se colocan las muestras del asfalto previamente envejecido en película delgada y que trabaja a 2068.43 kPa (300psi) de presión y a una temperatura de 100°C. El tiempo total de la prueba es de 20 horas.

Figura 7. Montaje del reactor para el Ensayo de Envejecimiento a Presión



En la Figura 7 se muestra el reactor para envejecimiento a presión y la forma en la que se introducen las muestras de asfalto, este montaje se coloca dentro del horno para dicha prueba, el cual cuenta con los accesorios para la inyección de aire y un control de temperatura.

2.5. ANÁLISIS QUÍMICO

Para la realización de los análisis químicos, SARA, FTIR, DRX y análisis elemental, se procedió a retirar las partículas de carbón no solubilizadas de las muestras de asfaltos modificados; para esto se empleó extracción con tolueno. Se tomó la cantidad de muestra necesaria para todos los ensayos (aprox 5g), a los que se adicionó 100ml de tolueno por cada gramo de muestra, luego de agitar y dos horas en reposo, se filtró la solución con papel de filtro Whatman No. 42 para retener las partículas de carbón. La muestra fue

recuperada por Rotoevaporación y luego secada en el horno a 80°C por un tiempo no mayor a dos(2) horas.

Para el análisis SARA se emplea un total de muestra de 1g, el cual se disuelve en 100ml de n-heptano mediante digestión con reflujo por una (1) hora, al cabo de la cual la muestra se deja en reposo por un tiempo no mayor a ocho(8) horas, para que precipiten los asfaltenos. Por filtrado con papel Whatman No. 42 se separan los maltenos de los asfaltenos. La fracción de maltenos debe ser separada, mediante cromatografía líquida en columna empacada, en las otras tres fracciones del asfalto, saturados, resina y aromáticos. Este análisis se hace de acuerdo a la norma ASTM D4402.

El análisis infrarrojo de las muestras de asfalto se hizo disolviendo 50mg de asfalto en 1ml de tetracloruro de carbono (CCl_4). Los espectros de las muestras preparadas fueron obtenidos en un equipo Tensor 27 marca BRÜKER, en un rango de 4000 a 400 cm^{-1} , usando la celda de ATR (Attenuated Total Reflectance) de ZnSe.

El análisis C,H,N de las muestras de asfalto se realizó en un analizador elemental Perkin Elmer 2400 Serie_2 CHNS/O y la determinación de S mediante el analizador LECO SC132.

Para el análisis por difracción de Rayos X, se precipitaron los asfaltenos de los asfaltos modificados y sin modificar, tanto originales como envejecidos, usando n-heptano, de la misma forma que se hace para realizar el análisis SARA. Estos asfaltenos fueron analizados en un equipo marca RIGAKU, las condiciones de medición fueron: 40kV, 20mA, slits: DS 1.0, RS 0.3 y SS 1.0, velocidad de barrido de 1°/min y muestreo de 0.01° en un rango de 2 a 90° 2 θ .

2.6. ANÁLISIS REOLÓGICO

Para el análisis reológico del asfalto se empleó un Reómetro de Corte Dinámico (DSR), de TA Instruments, con una geometría de cono dentado y copa. Para cada análisis debió reemplazarse la muestra a analizar.

Inicialmente se realizaron barridos de deformación a 25, 35, 45, 55 y 65°C, en un rango de deformación de 0.1 a 100% y a una frecuencia de 10rad/s, para hallar la zona viscoelástica lineal de cada muestra. De esta forma se escogió un porcentaje de deformación, común a todas las muestras, que se encontrara dentro de dicha zona.

Se hicieron barridos de frecuencia-temperatura a 25, 35, 45, 55 y 65°C, a la deformación encontrada en un rango de frecuencia de 0.1 a 100 rad/s. Mediante el programa RHIOS RECALC se hicieron los cálculos respectivos para la construcción de las curvas maestras, el cual emplea el principio de superposición tiempo-temperatura.

Finalmente teniendo en cuenta los conceptos de superpave, los cuales están comprendidos en la normativa SHRP se procedió a realizar los ensayos pertinentes para el cálculo del grado de desempeño PG.

Para los asfaltos sin envejecer y envejecidos RTFOT se hacen mediciones del módulo complejo a temperaturas a las cuales se puede presentar ahuellamiento, entre 52 y 76°C; mientras que para los asfaltos envejecidos PAV las mediciones se hacen a las temperaturas en las que se presentan los problemas de fisuramiento por la acción de cargas, entre 18 y 25°C, y se realizan en el reómetro de corte dinámico a una frecuencia de 10 rad/s.

Figura 8. Reómetro de Corte Dinámico (DSR)

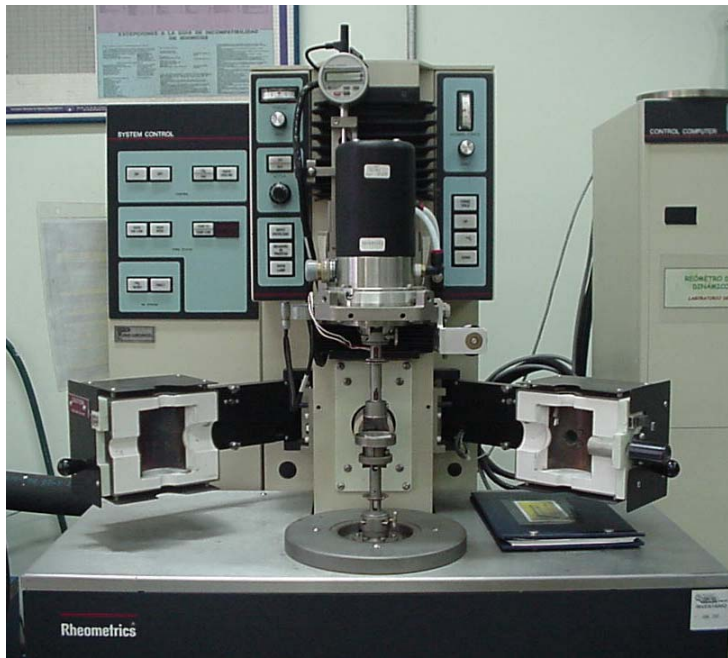
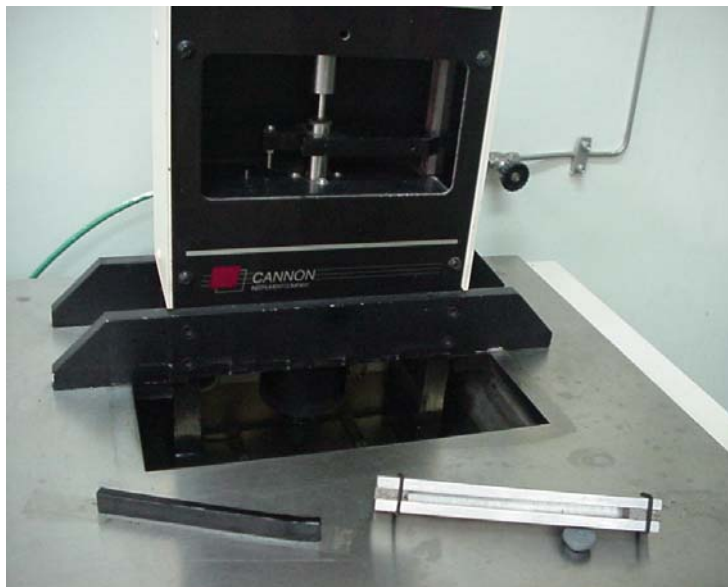


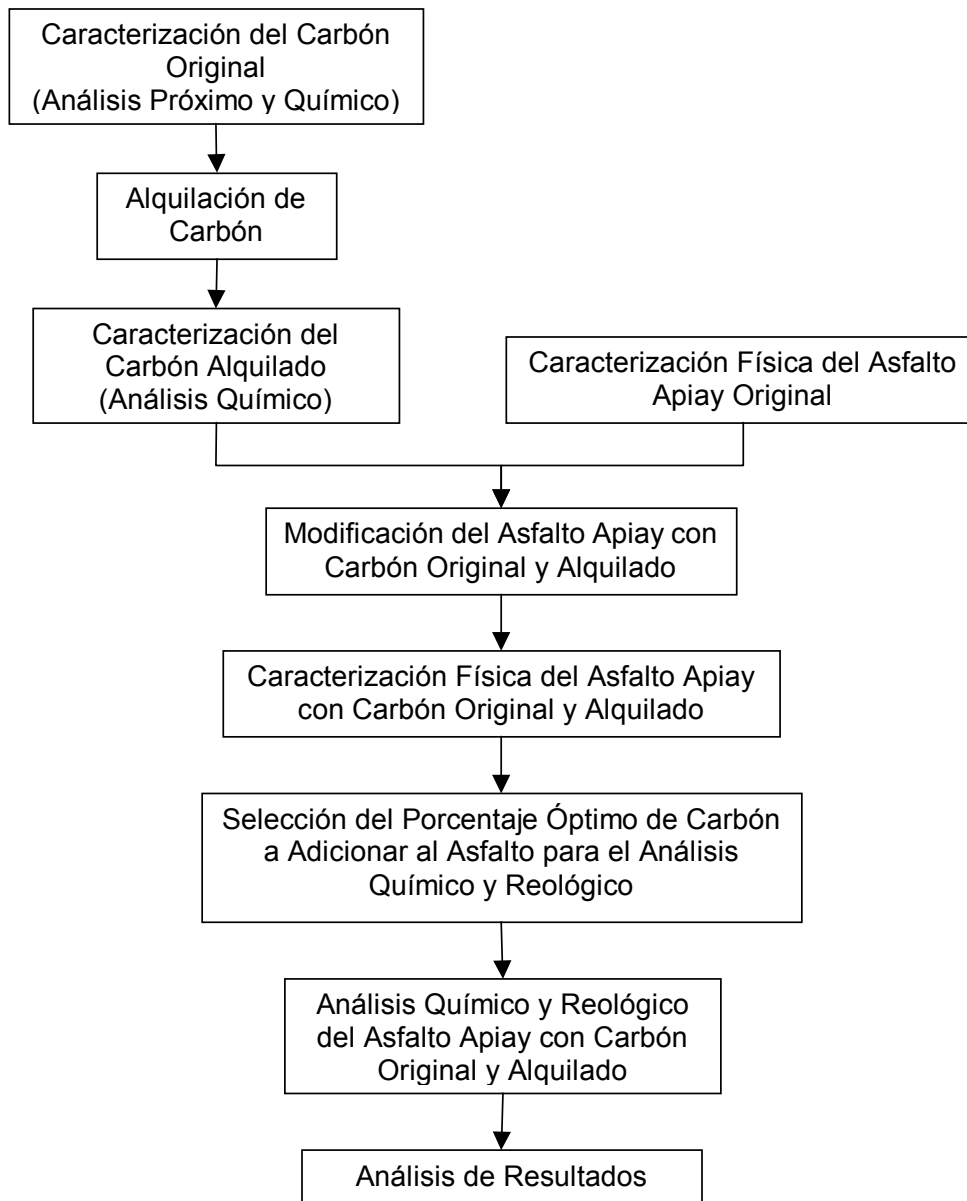
Figura 9. Reómetro de Flexión de Viga (BBR)



La prueba de flexión se hace a los asfaltos envejecidos PAV, preparándose una barra de material fabricada bajo procedimientos estándar, esta prueba se realiza en el reómetro de flexión de viga, aplicando una fuerza estática de $980 \text{ mN} \pm 50 \text{ mN}$ durante 60 segundos a temperaturas que se encuentran entre los -6 y los -18 °C.

Teniendo en cuenta los procedimientos anteriores, la metodología general para el desarrollo del proyecto de investigación se presenta en la Figura 2, donde se pueden observar las etapas del trabajo.

Figura 10. Metodología del Trabajo de Investigación



3. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN MINERAL

3.1.1. Caracterización del Carbón Original

Para la selección de los carbones se tuvo en cuenta la cercanía de las regiones productoras, se trabajó con carbón del municipio de Usme en Cundinamarca, que de ahora en adelante se denotará como B, y carbón del municipio de San Faustino en Norte de Santander, que se denominará C. El análisis próximo, el índice de Hinchamiento y el valor calorífico se realizaron en la escuela de Ingeniería Metalúrgica de la UIS.

Tabla 6. Análisis Próximo de los Carbones B y C Originales

Carbón	Mina “La Florida” “B”	Mina “Primer Presidente” “C”
Propiedades		
Procedencia	Cundinamarca	Norte de Santander
Municipio	Usme	San Faustino
Cenizas (%)	9.87	7.15
Humedad (%)	1.12	0.753
Carbono fijo (%)	54.4	59.767
Material volátil (%)	34.61	32.33
Azufre total (%)	0.6	0.27
Poder Calorífico (cal/g)	13380,52	14387,41
Índice de Hinchamiento	0.5	4.5
Densidad de carga	+2.44	+0.52
Rango	Bituminoso alto en volátiles A	Bituminoso alto en volátiles A

Los resultados del análisis elemental de los carbones originales se encuentra en la Tabla 7.

El análisis elemental es una herramienta para el estudio de la reacción de alquilación, de acuerdo a los resultados obtenidos se puede determinar el grado de hidrogenación o deshidrogenación del carbón luego de la reacción teniendo en cuenta la relación atómica H/C.

Tabla 7. Análisis Elemental de los Carbones B y C

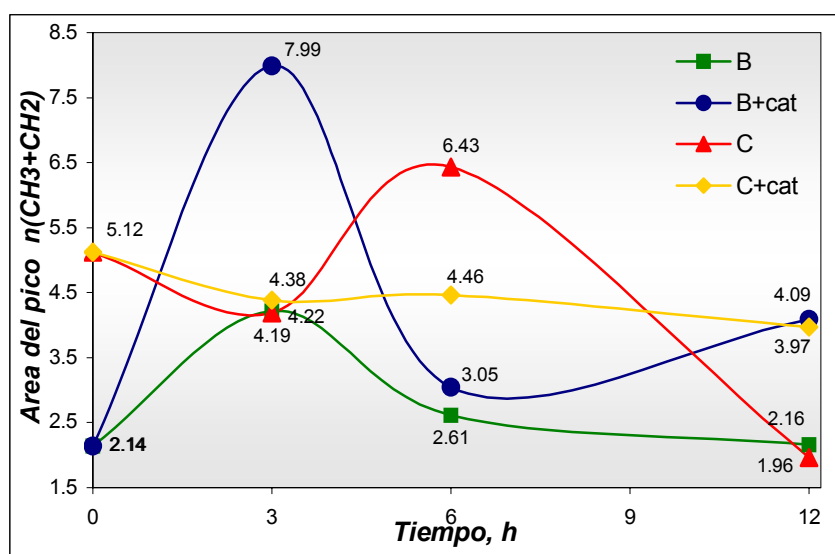
<i>Elemento</i>	<i>Carbón</i>	<i>B</i>	<i>C</i>
Carbono, %		73.6	78.66
Hidrógeno, %		5.21	5.27
Nitrógeno, %		1.35	1.36
Azufre, %		0.646	0.552
Relación atómica H/C		0.85	0.80

3.1.2. Modificación Superficial de Carbón por Reacciones de Alquilación

El seguimiento de la efectividad de la reacción de alquilación se hizo mediante análisis infrarrojo, de esta forma es posible ver el crecimiento de las cadenas alifáticas que se encuentran en la estructura del carbón. La asignación de las bandas del espectro infrarrojo para el carbón se encuentra en la Tabla 4.

En la Tabla 8 se encuentran los resultados del análisis infrarrojo para los carbones originales y alquilados, en ella se relaciona el área del pico correspondiente a cada grupo funcional encontrado. Como muestra de la alquilación efectiva se tiene el aumento del pico que corresponde a las cadenas alifáticas, $\nu\text{CH}_3\text{-CH}_2$. Según los datos obtenidos, el carbón B alcanza un mayor grado de alquilación que C y en menor tiempo de reacción, esto es posible debido a que B tiene una naturaleza más aromática que C, lo cual ayuda a la reacción de alquilación. Ver Figura 14.

Figura 14. Área de los Picos 2960 y 2870 cm^{-1} , Correspondientes a las Tensiones de Estiramiento Simétrica y Asimétrica de Enlaces C-H Alifáticos, $\nu(\text{CH}_3+\text{CH}_2)$



La adición de grupos alifáticos disminuye al aumentar el tiempo de reacción, debido principalmente a la solubilización del producto alquilado. La alquilación aumenta la solubilidad del carbón en diferentes sustancias orgánicas como quinolina, piridina, aceite antracénico y parafinas líquidas entre otras^{49,53,54,55}, es por esta razón que al aumentar el tiempo de reacción disminuye el producto, Figura 11. En las reacciones catalizadas, para el carbón B, el producto es mayor debido a que el AlCl_3 ayuda a que el carbón alquilado no se solubilice y pueda ser recuperado.^{53,54,55} En el caso del carbón C, se presenta un comportamiento diferente, este carbón tiene un índice de hinchamiento mayor y por tanto es más soluble, lo que hace que los productos de la reacción sean de difícil recuperación incluso en las reacciones catalizadas.

El análisis de la reacción de alquilación y sus diferentes mecanismos no es un tema a tratar en esta investigación, por tal motivo se tomará el resultado del análisis infrarrojo como único parámetro para decidir la metodología de la reacción de alquilación de cada carbón. Es importante hacer notar que aunque en este estudio no se profundizó a cerca de la reacción de alquilación y su optimización, es de gran importancia entender los cambios sufridos por el carbón debidos a su modificación química, los cuales conllevan cambios en la interacción de éstos con el asfalto.

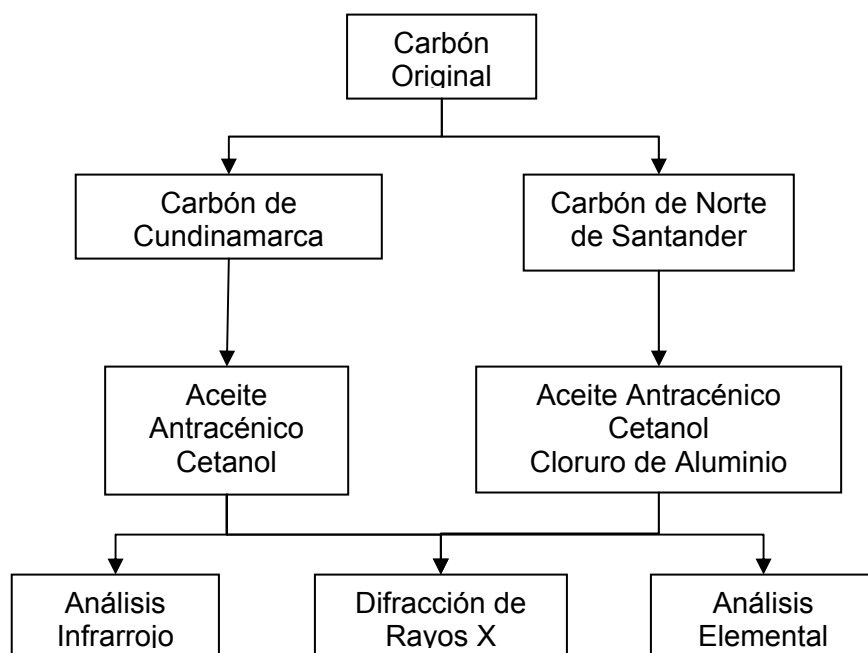
Tabla 8. Área de las Bandas de Absorción en el Espectro Infrarrojo para los Carbones B y C Originales y Alquilados

	Tiempo de reacción (h)	Presencia de Catalizador	$\nu\text{CH}_{\text{ARn}}$	$\nu\text{CH}_3\text{-CH}_2$	$\nu\text{C=O}$	$\nu\text{C=C}$	$\delta\text{CH}_3\text{-CH}_2$	δCH_3	C-O y C-O-C	S=O	$\gamma\text{CH}_{\text{ARn}}$	$\gamma\text{CH}_{\text{AR1}}$	$\gamma\text{CH}_{\text{AR2,3}}$	$\gamma\text{CH}_{\text{AR4}}$	$r(\text{CH}_2)_n$
B	0	-	0.26	5.16	0.14	5.77	1.65	0.14	1.34	2.14	0.29	0.11	0.36	0.22	0.03
	3	No	0.76	8.14	0.62	13.29	3.31	0.21	2.05	5.28	0.74	0.30	0.93	0.21	0.41
		Si	0	13.88	0.5	27.88	3.94	0.39	3.60	0.68	0.95	0.44	0.00	0.19	0.23
	6	No	0.72	6.30	0.42	8.68	2.46	0.15	2.39	4.56	0.61	0.19	0.85	2.22	0
		Si	0.47	6.32	0.11	16.30	2.60	0.14	1.58	0.51	0.35	0.24	0.03	0.79	0.01
	12	No	1.02	4.67	0	8.84	2.54	0.15	1.19	0.32	0.24	0.20	0.30	4.04	0
		Si	0.83	8.01	0.27	21.05	4.40	0.28	6.28	4.68	0.27	0.41	1.23	4.31	0
C	0	-	0.71	12.68	0	10.60	4.11	0.32	2.31	2.97	0.35	0.49	0.94	0.66	0
	3	No	1.43	8.53	0.15	6.69	3.35	0.25	1.97	1.43	0.19	0.44	0.96	2.23	0
		Si	0.43	8.49	0	8.53	2.62	0.14	1.35	1.49	0.05	0.25	0.29	0.83	0
	6	No	3.13	13.52	1.06	11.85	5.95	0.52	5.43	3.95	0.31	0.70	2.24	7.24	0
		Si	0.66	9.42	0	14.14	3.67	0.19	2.95	2.48	0.12	0.43	0.51	2.03	0
	12	No	0.98	4.05	0.24	6.90	2.05	0.10	0.48	0.40	0.13	0.44	1.43	1.36	0.43
		Si	0.98	7.84	0.19	13.42	3.26	0.15	5.07	2.39	0.07	0.35	1.33	4.24	0

Teniendo en cuenta los resultados del análisis infrarrojo, cambio en el tamaño del pico correspondiente a la vibración de los grupos alifáticos, el máximo grado de alquilación para el carbón B se alcanza cuando la reacción toma tres(3) horas y se emplea como catalizador AlCl_3 , mientras que para el carbón C, ocurre con un tiempo de reacción de seis(6) horas sin uso de catalizador.

De acuerdo con los resultados obtenidos la metodología de la reacción de alquilación para los carbones empleados sigue el esquema de la Figura 12.

Figura 12. Metodología de la Reacción de Alquilación de Carbón



3.1.3. Caracterización de los Carbones Alquilados

- **Análisis Elemental**

Al revisar los datos del análisis elemental de los carbones alquilados a las condiciones estipuladas como óptimas, mayor grado de alquilación, se puede observar que hay una hidrogenación de los productos de la reacción, por aumento en el porcentaje de hidrógeno y en la relación H/C. Esto puede verse como un signo más de la efectividad de la reacción, siendo mayor para B que para C.

Tabla 9. Análisis Elemental de los Carbones Originales y Alquilados

Carbón				
Elemento	B	B Alquilado	C	C Alquilado
Carbono, %	73.6	64.16	78.66	80.33
Hidrógeno, %	5.21	5.27	5.27	5.47
Nitrógeno, %	1.35	1.285	1.36	1.18
Azufre, %	0.646	0.73	0.552	0.84
Relación atómica H/C	0.85	0.99	0.80	0.82

- Difracción de Rayos X

Los carbones alquilados, empleados en la modificación del asfalto, fueron analizados mediante difracción de rayos X. En la Tabla 10 se muestran los resultados de los difractogramas para los carbones originales y alquilados.

Tabla 10. Parámetros de los Difractogramas para los Carbones B y C, Originales y Alquilados

		BANDA γ (Alifáticos)			BANDA 002 (Aromáticos)		
MUESTRA	POSICIÓN (2θ)	ANCHO A	AREA INTEGRADA	POSICIÓN (2θ)	ANCHO A	AREA INTEGRADA	
		ALTURA MEDIA (FWHM)			ALTURA MEDIA (FWHM)		
Carbón Original	17.846	7.8293	3734.978	25.261	2.806	514.467	
B Alquilado	20.973	3.6096	549.429	25.443	3.092	703.057	
Carbón Original	17.340	7.5701	3792.079	24.941	4.383	787.521	
C Alquilado	21.094	5.4181	1407.032	25.194	2.621	983.596	
BANDA 10							
Carbón Original	45.294	14.591	708.042				
B Alquilado	-	-	-				
Carbón Original	41.973	7.141	43.570				
C Alquilado	45.341	7.312	563.693				

En el carbón B alquilado no se calculó la banda 10 debido a que se encuentra a muy baja intensidad, acompañada de reflexiones pertenecientes a fases cristalinas que dificultan el cálculo.

Para poder entender los resultados de los difractogramas se hizo el cálculo de los parámetros del cristalito. Estos parámetros han sido usados ampliamente en el estudio de la estructura química de los asfaltenos y dan una clara información a cerca de los cambios estructurales sufridos por los asfaltenos de crudos pesados y asfaltos por envejecimiento y modificación química.

En este caso, usaremos estos análisis para poder relacionar la estructura de los carbones con la de los asfaltenos del asfalto modificado.

A continuación se relacionan estos parámetros calculados a partir de los resultados de los difractogramas de los carbones originales y alquilados.

Tabla 11. Parámetros del Cristalito de los Carbones B y C Originales y Alquilados

Parámetro	Carbón			
	B	B Alquilado	C	C Alquilado
Factor de Aromaticidad, fa	0.121	0.561	0.172	0.411
Distancia Interlaminar, dm	3.523	3.498	3.567	3.532
Distancia Intercadena, d _γ	4.966	4.232	5.110	4.208
Diámetro de las agrupaciones aromáticas, Lc	28.31	25.70	18.13	30.32
Número efectivo de hojas aromáticas asociadas en un agrupamiento, Me	8.04	7.35	5.08	8.58
Diámetro promedio de los discos aromáticos, La	11.16	-	22.76	22.23
Carbonos aromáticos por molécula, CA	47.54	-	197.70	188.56
Carbonos por unidad aromática, CA'	20.15	-	39.01	38.14
Peso del disco aromático, PDA	406.15	-	1420.27	1360.22
Peso de la unidad laminar, PULA	3354.74	-	8259.18	3306.01

Los carbones alquilados tienen estructuras aromáticas más condensadas que los originales, lo cual se ve en el aumento del factor de aromaticidad; ya se a dicho que aunque se adicionan grupos alquilo, también los grupos aromáticos aumentan, es posible que el carbón alquilado retenga algo del solvente empleado, aceite antracénico, el cual se queda en la estructura y hace que los resultados muestren un aumento en la cantidad de carbonos aromáticos.

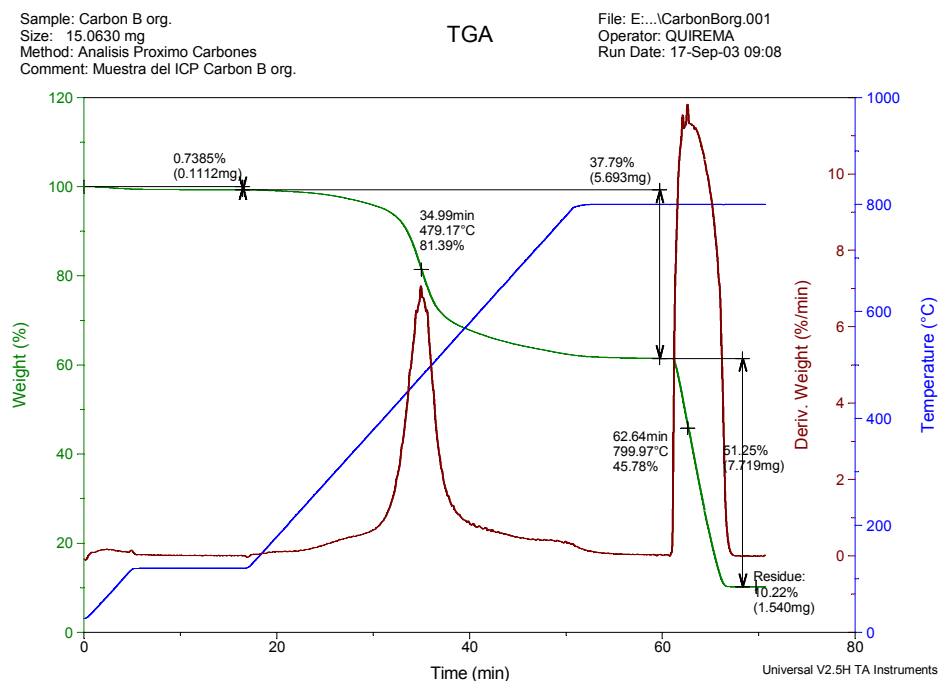
La distancia intercadena disminuye, de aquí se concluye que aumenta el número se cadenas alifáticas por unidad aromática, es decir que los carbones alquilados están más ramificados que los originales.

Para el carbón C, la aromaticidad aumenta pero el diámetro de los discos aromáticos disminuye, lo que significa que la estructura del carbón alquilado es menos condensada que la del original; en cuanto a la separación de las hojas aromáticas, ésta aumenta, indicando de igual forma relajación de la estructura del carbón por efecto de la reacción de alquilación. Es importante notar que el peso promedio de los discos aromáticos disminuye, lo cual era de esperarse ya que el carbón se hace más soluble.

3.1.4. Análisis Termogravimétrico del Carbón

Los termogramas de los carbones originales y alquilado se presenta a continuación.

Figura 13. Análisis Termogravimétrico del Carbón B Original



El análisis termogravimétrico de los carbones originales y alquilados, muestra claramente el cambio de éstos debido a la modificación química por alquilación. El comportamiento térmico de los carbones cambia como efecto de la alquilación de éstos.

Los carbones originales pierden hasta un 0.7385% en peso a una temperatura cercana a los 125°C mientras que los carbones alquilados, a esa misma temperatura, llegan a perder hasta un 3.465% en peso.

Los carbones alquilados presentan dos picos de velocidad máxima de descomposición, el primero a una temperatura de 250°C y el segundo entre 485 y 490°C. Para los carbones originales la máxima velocidad de descomposición se presenta con un solo pico a una temperatura de 479°C para B y 489.8°C para C.

Figura 14. Análisis Termogravimétrico del Carbón B Alquilado

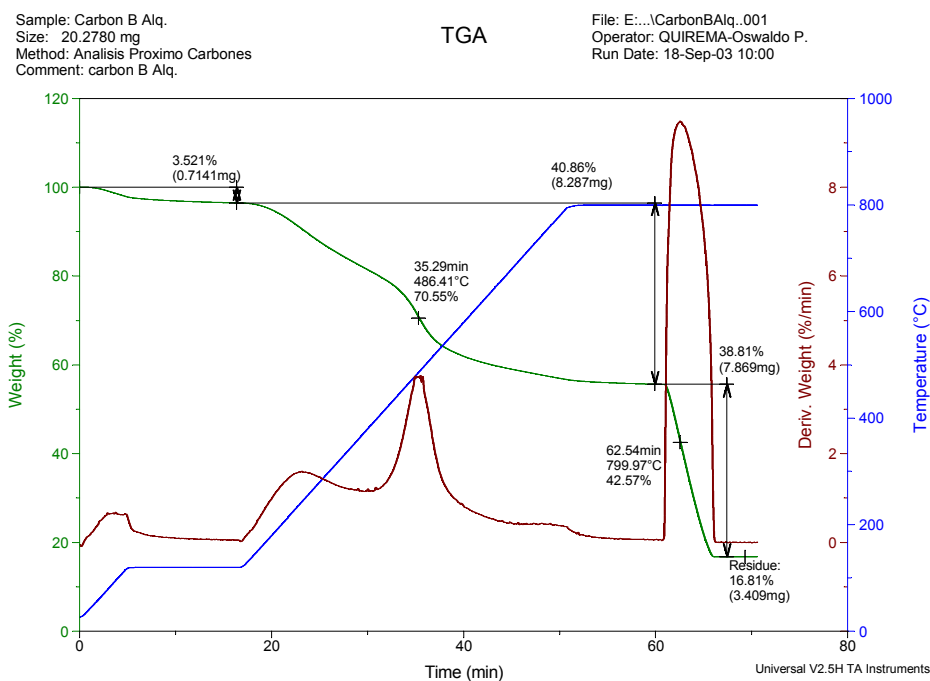


Figura 15. Análisis Termogravimétrico del Carbón C Original

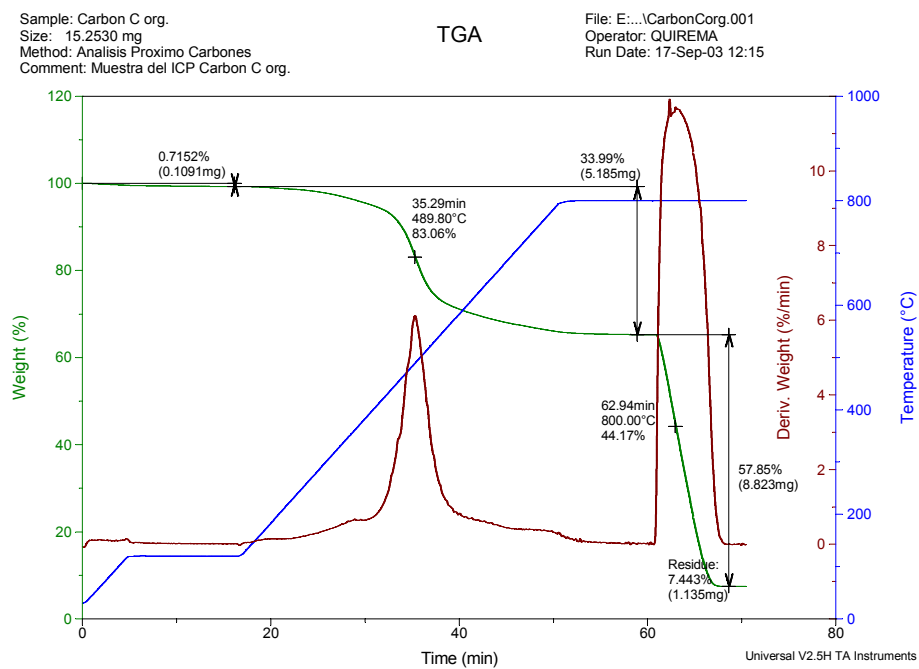
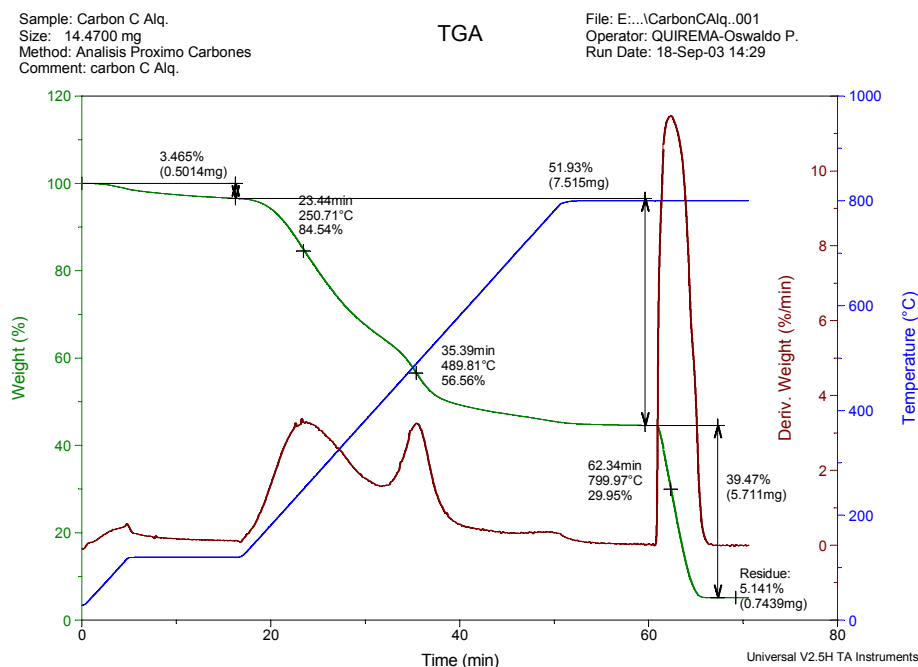


Figura 16. Análisis Termogravimétrico del Carbón C Alquilado



El primer pico presentado por los carbones alquilados puede deberse a la volatilización de alquil bencenos generados por el rompimiento de los puentes alifáticos. Cuando los clusters estructurales contienen cadenas alifáticas largas, éstas se pierden debido a que aunque el átomo de carbono que se encuentra ligado al anillo aromático está fuertemente enlazado, el hidrógeno del grupo alquilo es removido y pasa a formar parte de las sustancias volátiles, principalmente como metano.⁶¹

En esta etapa, las unidades que liberan hidrógeno se condensan y por tanto, aumenta la aromaticidad en el carbón residual, efecto que es acompañado por aumento en la solubilidad. La pérdida de materia volátil, por su parte, hace que se pierdan las propiedades aglutinantes.

El segundo pico, que se presenta para todos los carbones, tanto originales como alquilados, representa la fase de descomposición térmica activa o principal, que se debe a la pérdida de la mayoría de la materia volátil presente en el carbón.

En general, los termogramas registran que los carbones alquilados tienen una mayor actividad de pérdida de materia volátil por acción del calentamiento; el intervalo de descomposición térmica es mayor y presenta dos picos de máxima velocidad de descomposición. Los carbones originales solo presentan un pico y en un intervalo menor.

La máxima velocidad de descomposición para el carbón C original se encuentra a una mayor temperatura que para B original, sin embargo, esta velocidad es mayor para B que para C. Es sabido que a mayor rango del carbón, la velocidad máxima de descomposición aparece a una temperatura más elevada. Aunque los carbones están dentro del mismo

rango, el carbón C tiene un contenido de carbono fijo un poco mayor que el carbón B, lo cual se relaciona con lo observado en los termogramas.

Adicionalmente, de los resultados obtenidos por termogravimetría es posible obtener el contenido de cenizas. Cuando la pérdida de masa se estabiliza, se inyecta oxígeno para quemar la materia orgánica restante hasta que se obtiene un residuo. Dicha adición de oxígeno se presenta en los termogramas a partir de una temperatura de aproximadamente 500°C para el carbón B, original y alquilado, 550°C para el carbón C original y 400°C para C alquilado. En la siguiente tabla se compara el contenido de cenizas obtenido del análisis próximo de los carbones y el obtenido mediante el análisis termogravimétrico, esta comparación se realiza únicamente para corroborar los datos obtenidos inicialmente.

Tabla 12. Contenido de Cenizas Obtenido por dos Métodos Diferentes

Método	B Original	B Alquilado	C Original	C Alquilado
Análisis Próximo	9.87	-	7.15	-
Análisis Termogravimétrico	10.22	16.81	7.443	5.141

3.1.5. Cambios en la Solubilidad del Carbón

Uno de los cambios más notorios y más importantes, debidos a la reacción de alquilación, es el aumento de la solubilidad de los carbones, tanto en asfalto como en solventes orgánicos.

La solubilidad del carbón depende de la cantidad de sustancias livianas (parte líquida del carbón, alquitranes) que éste contenga, lo cual depende a su vez del rango y tipo del carbón, y se entiende que ésta es la parte soluble. En adelante solo tomaremos el término solubilidad para determinar que porcentaje en peso del carbón es soluble tanto en el asfalto como en Tolueno.

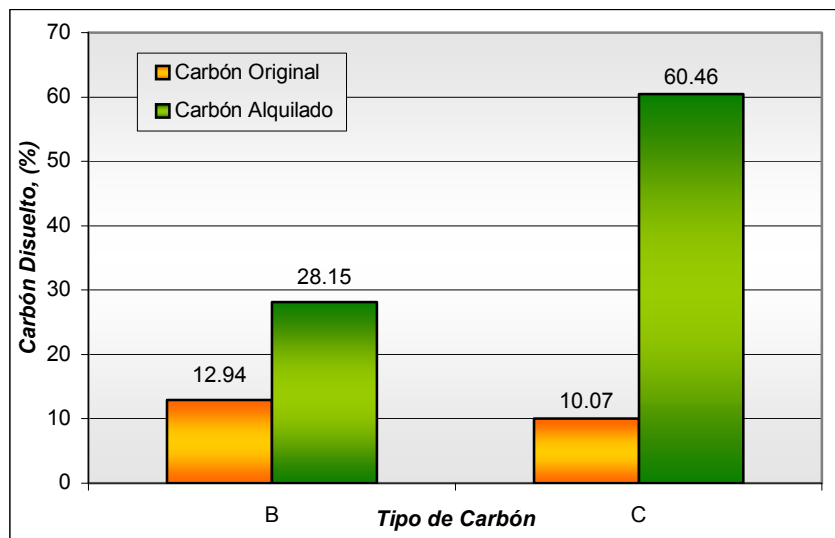
La solubilidad en asfalto se calculó como la diferencia en peso entre el carbón adicionado inicialmente y el recuperado de la mezcla asfalto-carbón. Para tal fin, se buscó un solvente que disolviera el asfalto pero no el carbón, y poder así retirar las partículas que quedaron en suspensión. Según la literatura,^{9,61} el solvente apropiado sería el tolueno.

En el laboratorio se hizo la prueba de solubilidad del carbón en el tolueno, mezclando éste con el solvente y luego de dos horas, se filtró la solución para recuperar el carbón no solubilizado. La prueba arrojó una solubilidad para los carbones originales, menor al 1% y para los alquilados cercana al 30%. Adicionalmente se calculó la cantidad de insolubles en tolueno del asfalto tratado a las condiciones de la modificación y se obtuvo que no había presencia de carbenos o carboides.

Las mezclas preparadas para la prueba se hicieron al 10% en peso de carbón. Para hacer la extracción del carbón, se tomó 1 gramo de asfalto modificado y se diluyó en 100 ml de tolueno, la mezcla se agitó y dejó reposar por 2 horas para luego ser filtrada y recuperar así, el carbón no soluble.

El porcentaje de carbón disuelto por extracción con tolueno para los carbones originales y alquilados se muestra en la Figura 17.

Figura 17. Solubilidad del Carbón en el Asfalto Apiay



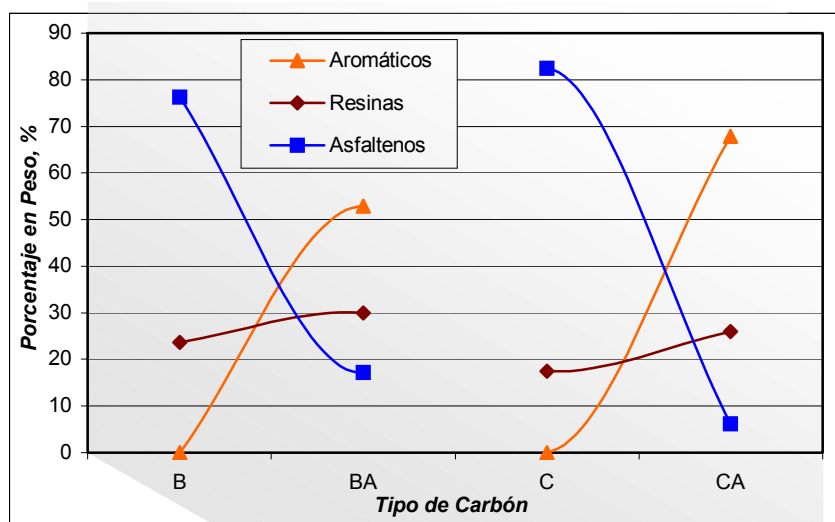
La solubilidad de los carbones aumenta notablemente con la reacción de alquilación, lo cual hace que la interacción entre el asfalto y el carbón aumente.

Mientras que para los carbones originales no hay una diferencia apreciable, se puede ver que la alquilación favorece principalmente la solubilidad del carbón C.

Adicionalmente se hizo análisis SARA a la fracción de los carbones, tanto originales como alquilados, soluble en tolueno. Para la realización del análisis SARA se procedió tomando 10mg de carbón a los cuales se adicionó 1ml de tolueno; la solución obtenida, sin partículas de carbón, se sometió a análisis SARA en el equipo latroscan.

Con este análisis se puede determinar el tipo de sustancias que se solubilizan en cada caso. Es importante entender que las fracciones separadas, en el caso de los carbones, aunque se denominan igual que las de los asfaltos, difieren de estas en composición y solo pueden indicar si son aromáticos condensados, de estructura robusta o no.

Figura 18. Análisis SARA de la Parte Soluble en Tolueno de los Carbones Originales (B y C) y Alquilados (BA y CA)



Según los datos reportados en la Figura 18, se observa que en los carbones originales se presentan fracciones aromáticas altamente condensadas, del tipo asfaltenos y resinas, mientras que en los carbones alquilados las sustancias presentes son aromáticas menos condensadas y con sustituciones alifáticas en su superficie, similares a la fracción de aromáticos.

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL ASFALTO APIAY

Para la Caracterización del asfalto Apiay se tomaron en cuenta las propiedades fisicoquímicas empleadas para la clasificación de los asfaltos según las normas ASTM. Además, se ha hecho la caracterización reológica para la determinación del Grado de Desempeño, basado en la tecnología SHRP (Strategic Highway Research Program). Los resultados obtenidos se relacionan a continuación.

3.2.1. Caracterización del Asfalto Apiay Original

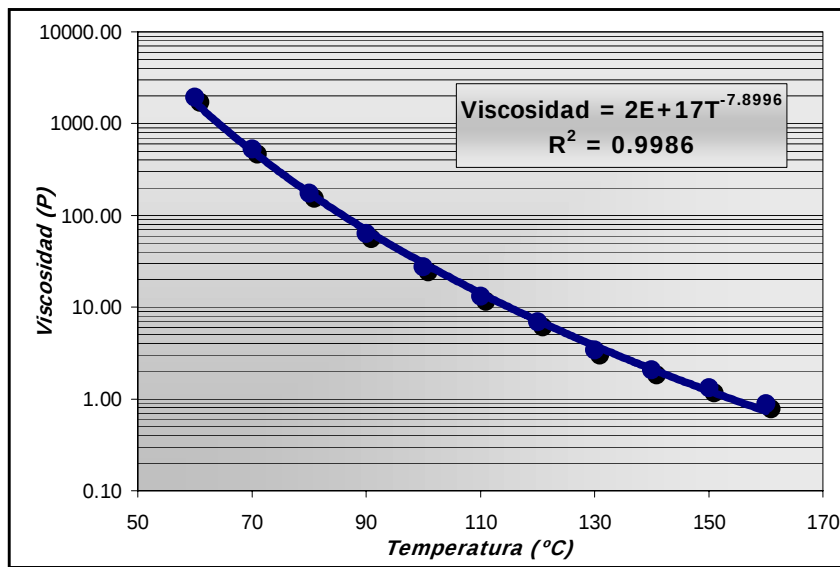
Tabla 13. Composición Química del Asfalto Apiay Original

<i>Fracción</i>	<i>Porcentaje</i>
Saturados	17.73
Aromáticos	34.30
Resinas	24.75
Asfaltenos	23.20
IC	0.69

Tabla 14. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay Original

Ensayo	Resultado
Penetración a 5°C, 1/10mm	22
Penetración a 25°C, 1/10mm	66
Penetración a 40°C, 1/10mm	239
Ductilidad a 25°C, cm	>100
Punto de Chispa, °C	224
Punto de Ablandamiento, °C	44
Temperatura de Agrietamiento, °C	-31.5
Solubilidad en tricloroetileno, %peso	99.3
Densidad de Carga	+1.47
Contenido de Ceras, %peso	2.35

Figura 19. Curva Reológica del Asfalto Apiay Original



3.2.2. Caracterización del Asfalto Apiay Envejecido

Para observar los efectos del mezclado en planta y el tiempo en servicio de una asfalto se conocen dos técnicas de envejecimiento simulado. Estas técnicas aproximan el material a un estado similar al encontrado luego de haber pasado el asfalto por la planta de mezcla en caliente y luego por el servicio en carretera por un tiempo aproximado de 5 a 10 años. Las técnicas de envejecimiento simulado están normatizadas y hacen parte de la nueva tecnología SHRP para evaluación de asfaltos para pavimentación. A continuación se presentan los resultados obtenidos de la evaluación por envejecimiento simulado.

- Envejecimiento en Película Delgada Rotatoria (RTFOT), ASTM D2872

El envejecimiento del asfalto Apiay por Rolling Thin Film Oven Test, RTFOT, se realizó para estudiar por medio de simulación en laboratorio, el efecto del proceso de mezclado en caliente.⁶

Tabla 15. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay RTFOT

Ensayo	Resultado
Penetración a 25°C, 1/10mm	35.6
Ductilidad a 25°C, cm	55
Punto de Ablandamiento, °C	55.75
Viscosidad a 60°C, P	8546

Tabla 16. Parámetros de Evaluación sobre el Residuo del Ensayo de Envejecimiento RTFOT

Propiedad	Apiay Rtfot	Especificación
Variación de la masa, %	1.37	Máx. 1.0
Penetración Residual a 25°C, %	53.94	Min. 52
Incremento del Punto de Ablandamiento	11.35	Máx. 9.0
μ60°C RTFOT/μ60°C Original	4.43	Máx. 5.0

El asfalto Apiay tiene un alto porcentaje de pérdida de masa debido a que contiene gran cantidad de volátiles, los cuales se pierden con el calentamiento.

Tabla 17. Composición Química del Asfalto Apiay RTFOT

Fracción	Porcentaje
Saturados	13.23
Aromáticos	32.52
Resinas	29.48
Asfaltenos	24.77
IC	0.61

- Envejecimiento a Presión (PAV), ASTM PS36

Al asfalto envejecido RTFOT se le aplica el envejecimiento a presión, que simula el uso del asfalto en el pavimento por un periodo comprendido entre 5 y 10 años, este envejecimiento se conoce como Pressure Aging Vessel, PAV.

Tabla 18. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay PAV

Ensayo	Resultado
Penetración a 25°C, 1/10mm	19.8
Ductilidad a 25°C, cm	<10
Punto de Ablandamiento, °C	66.2
Viscosidad a 60°C, P	7624

Tabla 19. Composición Química del Asfalto Apiay PAV

Fracción	Porcentaje
Saturados	13.31
Aromáticos	31.78
Resinas	27.10
Asfaltenos	27.80
IC	0.70

En la Figura 20 se puede observar el cambio en la composición SARA del asfalto Apiay debido al envejecimiento simulado RTFO y PAV. Se ve el aumento de la fracción de asfaltenos y de resinas y la disminución de los saturados y los aromáticos proporcional al grado de envejecimiento.

Figura 20. Composición Química del Asfalto Apiay Original y Envejecido RTFO y PAV

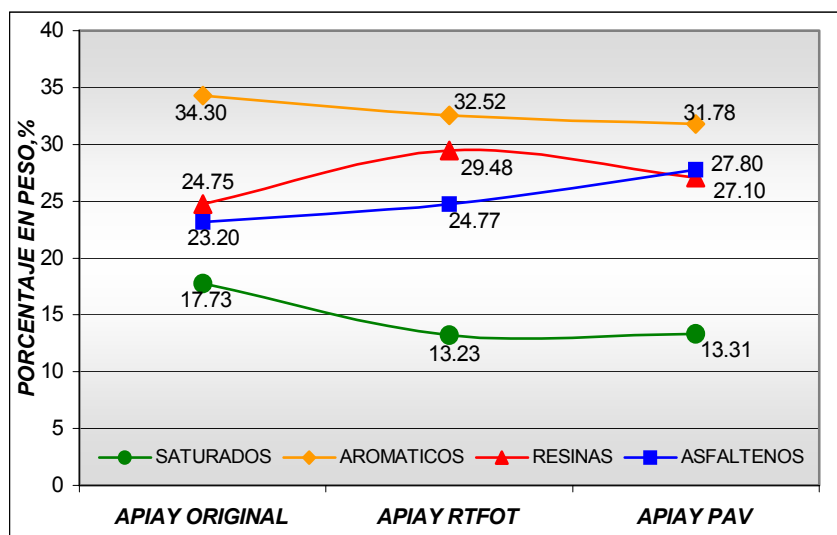
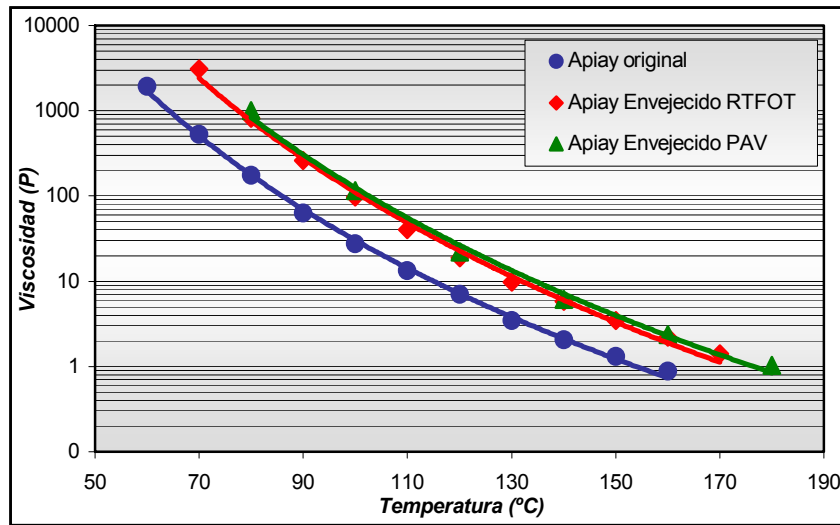


Figura 21. Curva Reológica del Asfalto Apiay Original y Envejecido

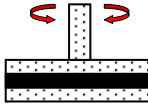
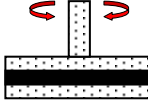
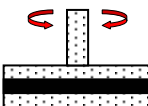
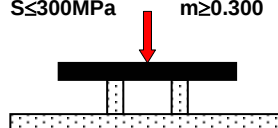


De acuerdo a la Figura 21 de los resultados obtenidos por medio del reómetro rotacional Brookfield, para el asfalto Apiay original y envejecido, se ve que este asfalto cambia sus propiedades reológicas inicialmente con el mezclado en caliente, pero es un asfalto que mantiene sus propiedades con el tiempo, pues la diferencia de viscosidad entre el asfalto envejecido en RTFOT y PAV no es muy significativa.

- Determinación del Grado de Desempeño del Asfalto Apiay Original

El grado de desempeño tiene como propósito determinar el rango de temperatura en el que el asfalto tiene un comportamiento adecuado. Toma como temperatura máxima, a la cual el factor de ahuellamiento ($G^*/\sin\delta$) del ligante original es mayor que 1 kPa y el del ligante envejecido RTFOT es mayor que 2.2 kPa, así como la temperatura a la que el factor $G^*(\sin\delta)$ del asfalto envejecido PAV es menor a 5000 kPa; y como temperatura mínima a la cual el asfalto envejecido PAV tiene una rigidez menor que 300MPa. Para la determinación de este parámetro se emplea la tecnología SHRP (Strategic Highway Research Program).^{6,47}

Tabla 20. Grado de Desempeño del Asfalto Apiay Original^{6,47}

Asfalto Original			
 $\geq 1.00 \text{ kPa}$	Reómetro de Corte Dinámico (DSR)		$\frac{G^*}{\sin \delta}$
	58°C	64°C	70°C
	3.542	1.615	0.798
Asfalto Envejecido RTFOT			
 $\geq 2.20 \text{ kPa}$	Reómetro de Corte Dinámico (DSR)		$\frac{G^*}{\sin \delta}$
	64°C	70°C	76°C
	6.984	3.109	1.499
Asfalto Envejecido PAV			
 $\leq 5000 \text{ kPa}$	Reómetro de Corte Dinámico (DSR)		$G^* \cdot \sin \delta$
	22°C	25°C	28°C
	9628.59	6236.66	4089.95
 $S \leq 300 \text{ MPa}$ $m \geq 0.300$	Reómetro de Viga de Flexión (BBR)		
	"S" rigidez y "m" valor		
	-16°C	-22°C	-28°C
	S = 80.7 m = 0.371	S = 165 m = 0.327	S = 327 m = 0.298

De acuerdo a los anteriores parámetros el asfalto Apiay se clasifica con un **PG 64-22**

3.3. CARACTERIZACIÓN DEL ASFALTO APIAY MODIFICADO CON CARBÓN

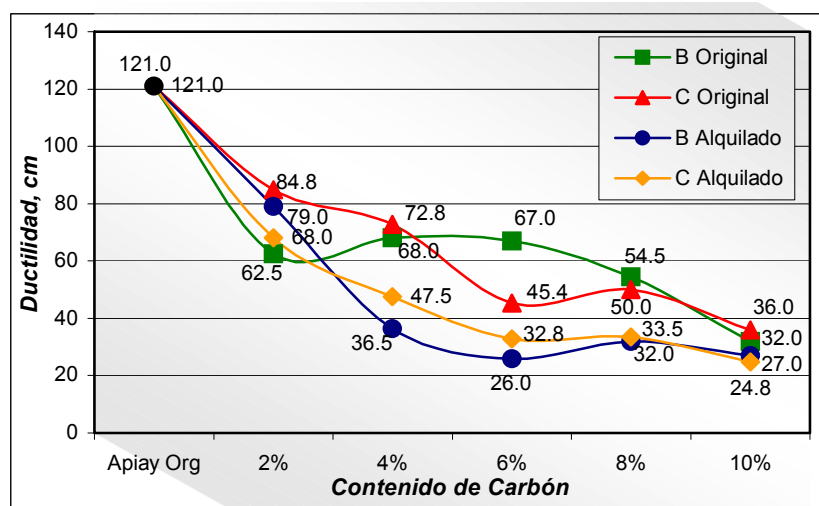
La modificación del asfalto Apiay se hizo agregando los carbones B y C, tanto originales como alquilados, en cantidades del 2 al 10% en peso. A estas mezclas iniciales se les hizo caracterización física para determinar los cambios sufridos por el asfalto. De esta manera fue posible encontrar 2 porcentajes de cada carbón que produjeran cambios visibles sobre el asfalto. En esta sección se muestran los resultados de la caracterización física para las mezclas asfalto-carbón y se determinan los porcentajes a adicionar para el estudio químico y reológico.

En proyectos y tesis anteriores se han descrito no solo los procedimientos sino también el significado de cada uno de los análisis realizados en esta fase del trabajo, es por tal motivo que no se hará mención a ello.^{5,48,62}

3.3.1. Ductilidad a 25°C, Norma ASTM D113

A medida que se adiciona carbón al asfalto, éste se vuelve menos dúctil por la presencia de las partículas de carbón, las cuales no son totalmente solubles y además no se encuentran completamente dispersas en el sistema coloidal.

Figura 22. Ductilidad a 25°C (cm) del Asfalto Apiay modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado



La ductilidad del asfalto modificado con carbón alquilado es menor que para el modificado con carbón original. Esto debido a que los carbonos alquilados con más solubles y las partículas sólidas insolubles posiblemente tienen menor dispersión, además el contenido de asfaltenos aumenta con la adición de éstos.

3.3.2. Penetración a 3 temperaturas, Norma ASTM D5

De la Figura 23 a la Figura 25 se presentan los resultados para el asfalto Apiay original y modificado con carbón original y alquilado.

Figura 23. Penetración a 5°C (1/10mm) del Asfalto Apiay modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado

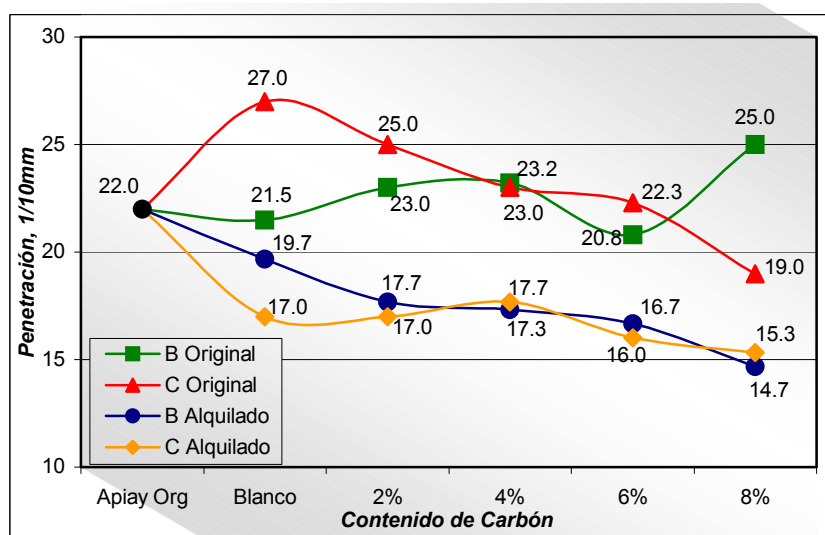


Figura 24. Penetración a 25°C (1/10mm) del Asfalto Apiay modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado

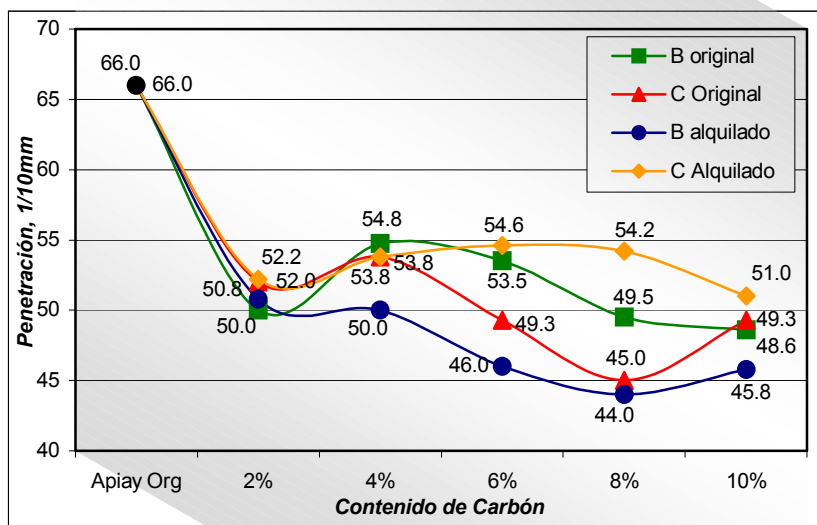
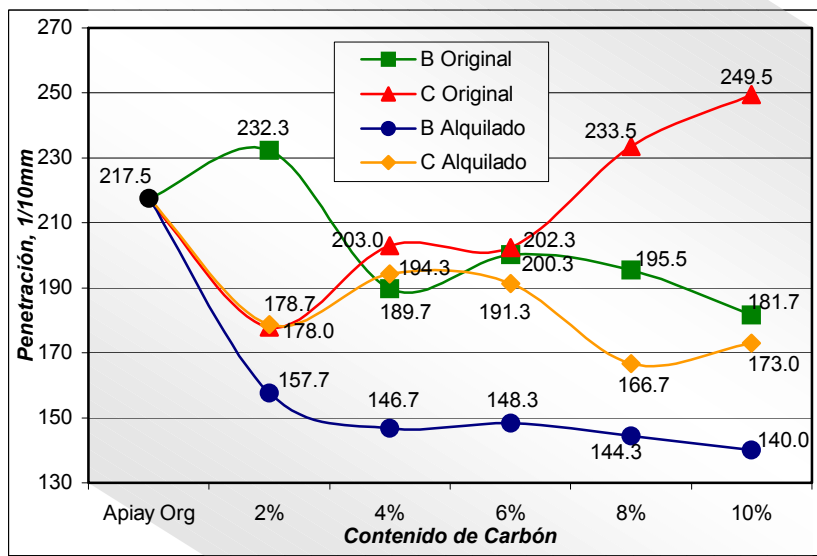


Figura 25. Penetración a 40°C (1/10mm) del Asfalto Apiay modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado



La penetración del asfalto es una medida de su dureza y consistencia. La penetración a 25°C es la más representativa debido a que es la usada para la clasificación del asfalto, los resultados a las otras temperaturas se usan como indicativo de la tendencia al endurecimiento del asfalto con la adición de carbón.

A 5°C, la penetración disminuye con el aumento en el porcentaje de carbón. Para los carbones alquilados la penetración es menor que para los originales, pero no existen

diferencias importantes entre los dos tipos de carbón, indicando que a baja temperatura hay mayor influencia, en la dureza del asfalto, del grado de alquilación que del tipo de carbón.

A 25°C la tendencia es la disminución de la penetración con la adición de carbón, excepto para el carbón C alquilado; el hecho de que la penetración suba para este carbón puede estar relacionado con el tipo de sustancias solubles, las cuales, contrario a los otros carbones no endurecen el asfalto a temperatura ambiente.

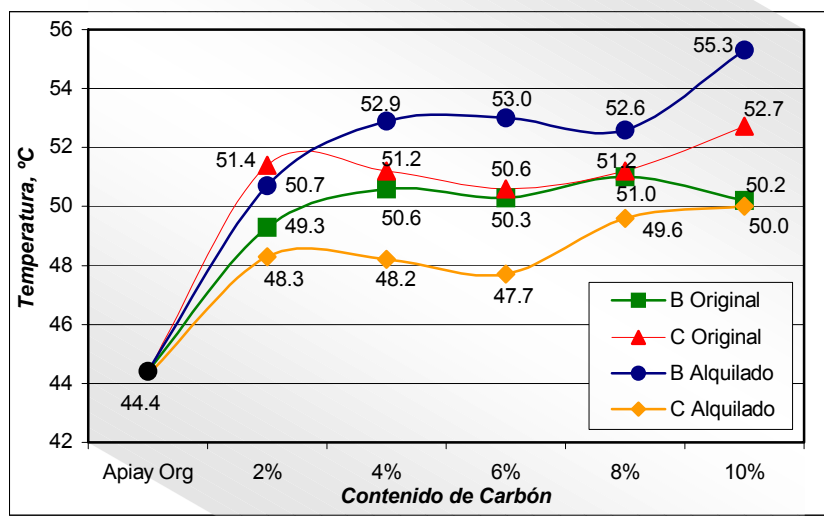
El asfalto de mayor dureza a 25°C es el modificado con carbón B alquilado y el de menor dureza el que tiene carbón C alquilado.

La penetración a 40°C da un indicio de la posible deformación del pavimento a altas temperaturas por reblandecimiento de éste. En el caso actual, el carbón que tiene mejor comportamiento es el B, pues es el que presenta los menores valores de esta propiedad, tanto para el original como para el alquilado, este carbón no permite que el asfalto se ablande demasiado con la temperatura.

En general la reacción de alquilación de los carbones hace que aumente la consistencia del asfalto a alta temperatura.

3.3.3. Punto de Ablandamiento por anillo y bola, Norma ASTM D36

Figura 26. Punto de Ablandamiento (°C) del Asfalto Apiay modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado



El carbón B aumenta el punto de ablandamiento, hasta el 4% el cambio es considerable, pero para los porcentajes entre 4 y 10% la diferencia es mínima. Es decir, que la adición de carbón como tal si tiene efecto sobre el punto de ablandamiento, pero no el porcentaje adicionado.

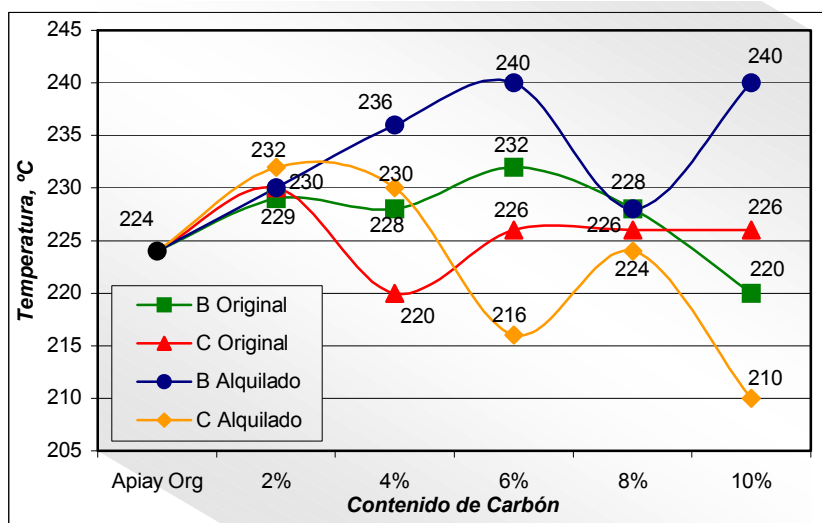
Para B alquilado, el punto de ablandamiento aumenta en proporción al contenido de carbón, lo cual está de acuerdo a los resultados de la penetración a 40°C, así se ve que el carbón B alquilado hace que el asfalto sea más consistente a alta temperatura.

Con la adición del carbón C, el punto de ablandamiento no tiene grandes cambios respecto al porcentaje adicionado a la mezcla, pero si aumenta con la sola presencia de este carbón. El carbón C alquilado, aunque aumenta el punto de ablandamiento del asfalto, es el que presenta los menores valores de los asfaltos modificados; las sustancias solubles de este carbón en el asfalto son menos pesadas. Esta teoría es apoyada por los resultados del punto de chispa que se ven a continuación.

Para el caso del punto de ablandamiento, el carbón que beneficia esta propiedad es el B alquilado, ya que el objetivo de el trabajo es producir un asfalto resistente a la deformación a altas temperaturas.

3.3.4. Punto de Chispa en Copa Abierta de Cleveland, Norma ASTM D92

Figura 27. Punto de Chispa (°C) del Asfalto Apiay modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado



El punto de chispa es usado como medida para determinar la seguridad del asfalto en la planta de mezclado, el mínimo permitido por las normas AASHTO es de 230°C.

De acuerdo con lo reportado, el carbón B es el único que mantiene el punto de chispa en un rango de seguridad aceptable, siendo el mayor para 6 y 10%. Cuando un asfalto es sometido a calentamiento pierde volátiles y su punto de chispa aumenta, pero a medida que se incrementa el contenido de carbón, el punto de chispa disminuye, posiblemente debido a reacciones provocadas por la presencia de éste, las cuales pueden producir rompimiento de enlaces y por tanto pérdida de volátiles.

3.3.5. Curva Reológica Mediante Viscosímetro Rotacional Brookfield, Norma ASTM D4402

La medida de la viscosidad es importante para conocer las características de flujo de los asfaltos a las temperaturas empleadas para el bombeo en la refinería, en terminales y en las plantas de mezclado. Actualmente esta propiedad se mide con un sistema de cilindro rotacional coaxial, Viscosímetro “Brookfield”, que determina la viscosidad del asfalto midiendo el esfuerzo generado por un cilindro que rota dentro de la muestra.

A continuación se muestran los resultados del ensayo para los asfaltos modificados con carbón original y alquilado, Tabla 21 a 24 y Figura 28 a 31.

Figura 28. Curva Reológica del Asfalto Apiay con Carbón B Original

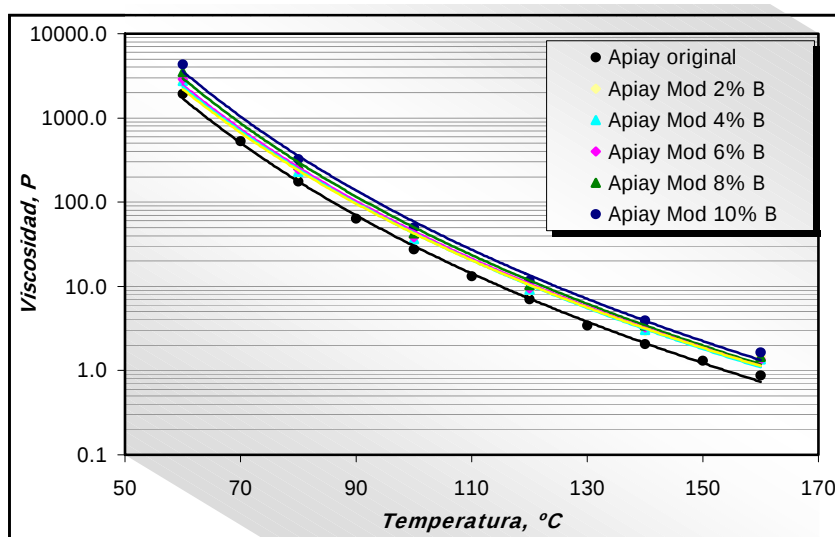


Tabla 21. Ecuaciones de Correlación de Datos de la Figura 28

Asfalto	Ecuación	Asfalto	Ecuación
Apiay Original	$\mu = 2E+17T^{-7.8996}$ R2 = 0.9986	Apiay+6%B	$\mu = 2E+17x^{-7.8437}$ R2 = 0.9975
Apiay+10%B	$\mu = 8E+17T^{-8.0535}$ R2 = 0.997	Apiay+4%B	$\mu = 2E+17x^{-7.8135}$ R2 = 0.997
Apiay+8%B	$\mu = 5E+17x^{-7.978}$ R2 = 0.9971	Apiay+2%B	$\mu = 1E+17x^{-7.7206}$ R2 = 0.9959

Para el carbón B original, la cantidad adicionada al asfalto influye a temperaturas entre 60 y 120°C, donde a mayor porcentaje de carbón mayor es la viscosidad de la mezcla. Para temperaturas por encima de 120°C el contenido de carbón no imprime grandes diferencias en la viscosidad de la mezcla, Figura 28.

En el caso de B alquilado, se ve la misma tendencia que para el carbón original, a baja temperatura la viscosidad aumenta en proporción al porcentaje de carbón y a temperatura alta la diferencia se hace mínima para las mezclas.

Al comparar los resultados de carbón alquilado y carbón original se encuentra que la viscosidad es mayor para las mezclas con carbón B alquilado, lo cual concuerda con los resultados obtenidos, en los que se aprecia aumento del punto de ablandamiento y disminución tanto de la penetración como de la ductilidad.

Figura 29. Curva Reológica del Asfalto Apiay con Carbón B Alquilado

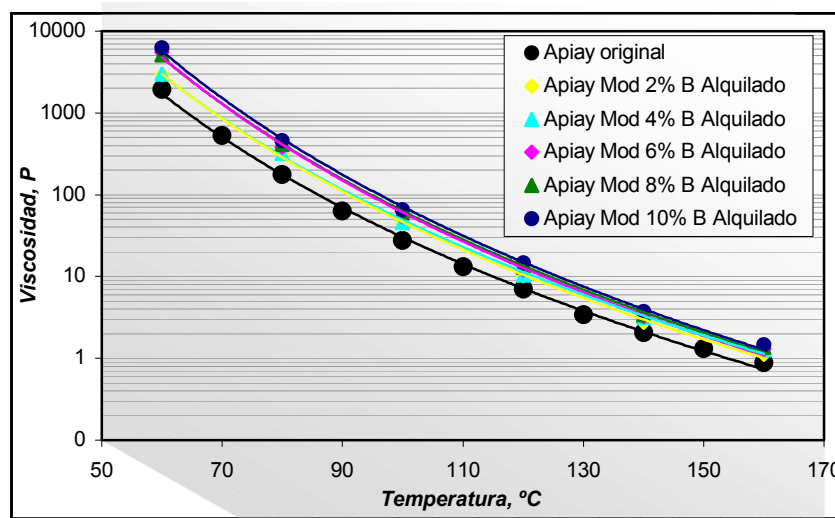


Tabla 22. Ecuaciones de Correlación de Datos de la Figura 29

Asfalto	Ecuación	Asfalto	Ecuación
Apiay Original	$\mu = 2E+17T^{-7.8996}$ R2 = 0.9986	Apiay+6%B Alquilado	$\mu = 8E+18T^{-8.5644}$ R2 = 0.9985
Apiay+10%B Alquilado	$\mu = 1E+19T^{-8.5693}$ R2 = 0.9991	Apiay+4%B Alquilado	$\mu = 5E+17T^{-8.0162}$ R2 = 0.9993
Apiay+8%B Alquilado	$\mu = 5E+18T^{-8.4564}$ R2 = 0.9993	Apiay+2%B Alquilado	$\mu = 9E+17T^{-8.1454}$ R2 = 0.9993

El carbón C aumenta la viscosidad, para todas las temperaturas del ensayo y la diferencia para los diferentes porcentajes es menor que para el carbón B.

Figura 30. Curva Reológica del Asfalto Apiay con Carbón C Original

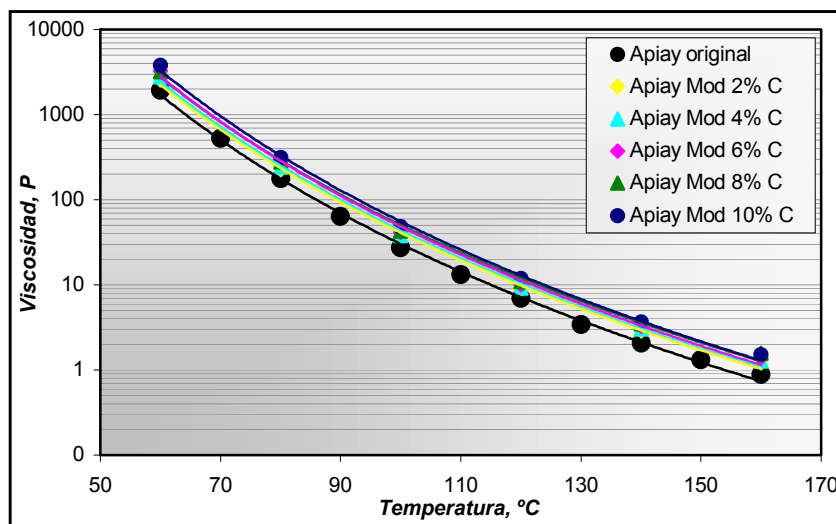


Tabla 23. Ecuaciones de Correlación de Datos de la Figura 30.

Asfalto	Ecuación	Asfalto	Ecuación
Apiay Original	$\mu = 2E+17T^{-7.8996}$ R2 = 0.9986	Apiay+6%C	$\mu = 4E+17T^{-7.9619}$ R2 = 0.9975
Apiay+10%C	$\mu = 6E+17T^{-8.0007}$ R2 = 0.9982	Apiay+4%C	$\mu = 2E+17T^{-7.8757}$ R2 = 0.9981
Apiay+8%C	$\mu = 2E+17T^{-7.8353}$ R2 = 0.9974	Apiay+2%C	$\mu = 2E+17T^{-7.837}$ R2 = 0.9983

El efecto del carbón C alquilado sobre la viscosidad del asfalto resulta en la disminución de ésta. Según se ve en la Figura 31, a mayor cantidad de carbón adicionada más se acerca la viscosidad de la mezcla a la del asfalto original.

De acuerdo a estudios previos sobre coprocesamiento de crudos pesados con carbón⁴⁹, éste tiene un efecto viscorreductor sobre el crudo. En este caso, esa acción se ve incrementada por la reacción de alquilación sobre el carbón, lo cual hace más soluble el carbón y permite que se disminuya la viscosidad del asfalto debido a los compuestos agregados a éste.

Figura 31. Curva Reológica del Asfalto Apiay con Carbón C Alquilado

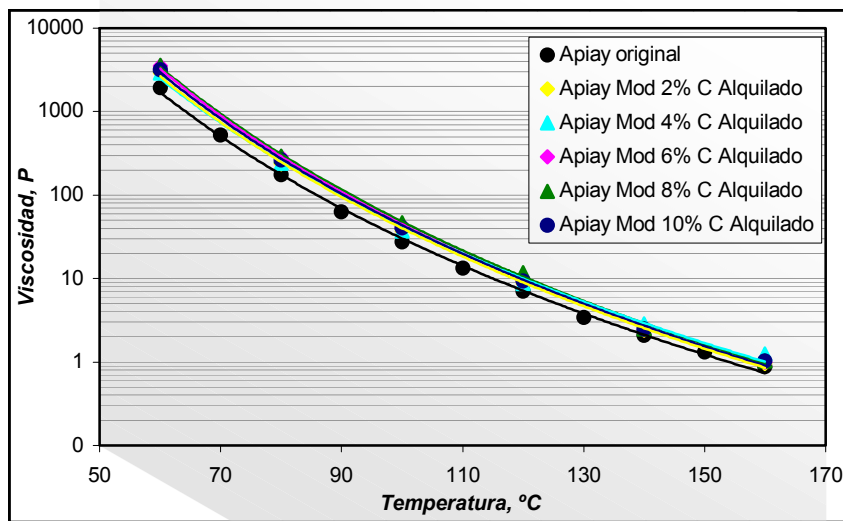


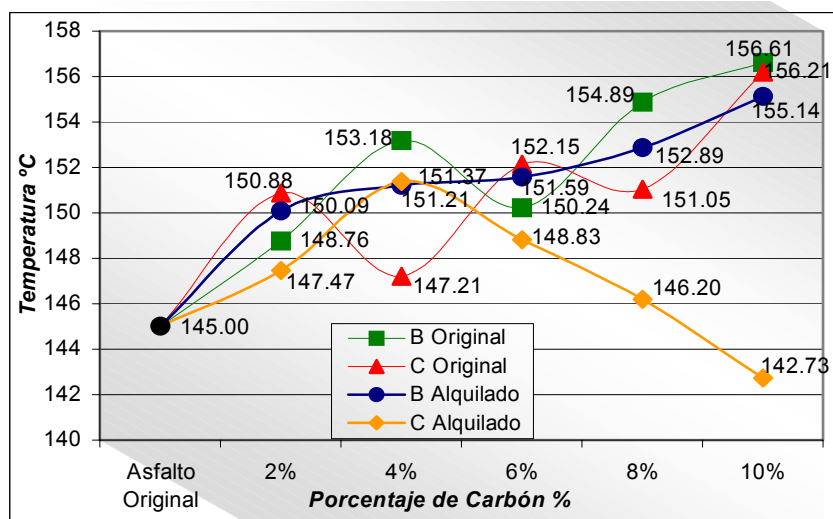
Tabla 24. Ecuaciones de Correlación de Datos de la Figura 31.

Asfalto	Ecuación	Asfalto	Ecuación
Apiay Original	$\mu = 2E+17T^{-7.8996}$ R2 = 0.9986	Apiay+6%C Alquilado	$\mu = 3E+18T^{-8.3998}$ R2 = 0.999
Apiay+10%C Alquilado	$\mu = 1E+18T^{-8.2492}$ R2 = 0.9992	Apiay+4%C Alquilado	$\mu = 4E+17T^{-7.97}$ R2 = 0.9975
Apiay+8%C Alquilado	$\mu = 2E+18T^{-8.3485}$ R2 = 0.999	Apiay+2%C Alquilado	$\mu = 1E+18T^{-8.1952}$ R2 = 0.9992

Uno de los usos importantes de la curva reológica es el cálculo de las temperaturas de mezclado y compactación para la preparación de mezclas asfálticas en caliente. La temperatura de mezcla será la correspondiente a una viscosidad de 1.7P y la de compactación la que corresponde a 2.8P.

Para los diferentes porcentajes de carbón adicionados al asfalto Apiay, la temperatura de mezclado se calcula de las ecuaciones de las tendencias presentadas por los datos obtenidos, Figura 32.

Figura 32. Temperatura de Mezclado para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado



La temperatura de mezcla aumenta en proporción al porcentaje de carbón adicionado, para el carbón B, original y alquilado, así como para el carbón C original. En el caso del carbón C alquilado se encuentra un comportamiento contrario, el cual está relacionado con el efecto de viscorreducción presentado en el coprocesamiento de asfaltos con carbón.⁴⁹

Como se ha podido observar hasta el momento, todas las propiedades evaluadas cambian en proporción directa a la cantidad de carbón adicionado. De acuerdo a esto, no es posible definir con precisión el porcentaje de carbón óptimo para modificar el asfalto y realizar las pruebas fisicoquímicas restantes que complementan el estudio. Por este motivo, se decidió examinar la estabilidad física de la mezcla con el objetivo, no solo de analizar estabilidad sino de aportar a los resultados anteriores.

Las pruebas de estabilidad se han usado para probar mezclas de polímeros con llenantes como negro de humo y carbón, así como de asfaltos modificados con polímeros.²³ Los procedimientos para las pruebas de estabilidad tienen el mismo concepto, el cual se basa en poner la mezcla en un recipiente cilíndrico para luego seccionarlo y determinar las propiedades de cada parte, para determinar si son iguales y de esta forma saber si la mezcla es estable o se produce la precipitación del llenante o modificador.

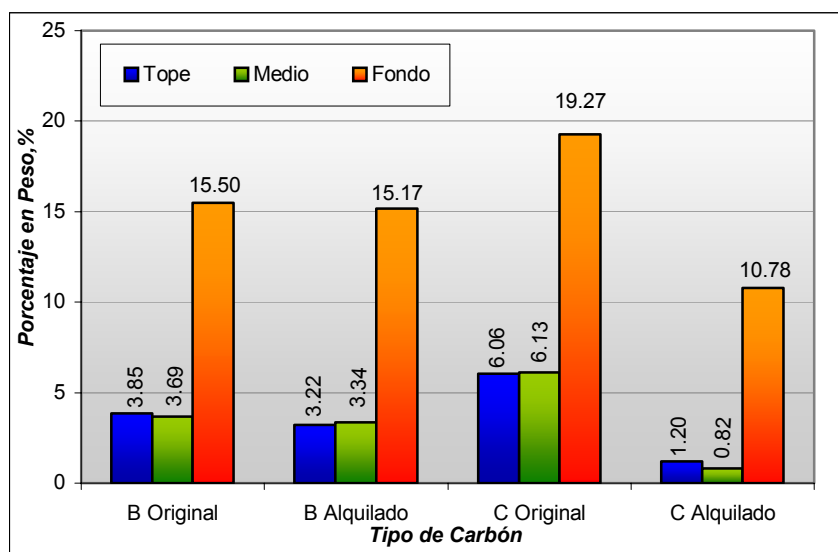
Las condiciones de la prueba de estabilidad se basaron en las reportadas para el estudio de mezclas de asfalto con polímero.²³ Se usa un cilindro de material destructible, en este caso aluminio, de 6.5cm de diámetro y 15.5cm de altura; dentro del cual se vierte modificado con 10% de carbón, que ha sido preparado a las condiciones establecidas, 185°C y 2h y 30min, para luego colocarlo en un horno por dos(2) días a una temperatura de 163°C. Al cabo de este tiempo, la muestra es retirada del horno y congelada inmediatamente durante 4 horas, para ser cortada en tres(3) secciones iguales.

En nuestro caso, se midió la cantidad de carbón que quedó en suspensión en cada una de las secciones de la muestra. En la figura XXX se presentan los resultados del porcentaje de carbón encontrado en cada una de las secciones de la probeta, para los asfaltos modificados con carbón original y alquilado.

Al hacer la extracción se evidencia la precipitación del carbón dentro del asfalto. Para el carbón B no hay una diferencia importante entre el original y el alquilado, los cuales tienen un porcentaje muy similar, 3.7% para el original y 3.3% para el alquilado. En el caso de C ocurre algo inesperado, el carbón alquilado tiene una menor estabilidad que el original, para éste el porcentaje en suspensión es del 6%, mientras que para el alquilado es del 1%. Esto ocurre principalmente por la alta solubilidad de este carbón en el asfalto, situación que produce un efecto de precipitación de las partículas insolubles. Por esta razón se tomará como referencia de estabilidad, para este caso, el resultado obtenido para el carbón original.

Para poder comparar y analizar las características de las muestras a los porcentajes obtenidos por estabilidad, y teniendo en cuenta que no son los mismos en todos los casos, se tomaron como objeto de estudio los porcentajes de 4 y 6%.

Figura 33. Distribución del Porcentaje de Carbón por Secciones para la Prueba de Estabilidad del Asfalto Apiay Modificado con los Carbones B y C, Originales y Alquilados



El carbón B original al 4 y 6% presenta los valores más altos de ductilidad. A 5 y a 40°C la dureza del asfalto modificado con este carbón no presenta cambios importantes y a 25°C muestra la menor dureza con respecto a los otros porcentajes y a los demás carbones. El punto de ablandamiento para este carbón no tiene mayores cambios con respecto al contenido de carbón; en el caso del punto de chispa el valor encontrado es apenas el mínimo exigido por la normativa.

B alquilado es el que presenta la mayor dureza de todos los carbones empleados, aunque el porcentaje adicionado de este carbón, no tiene influencia notoria en la penetración a

diferentes temperaturas. En el caso del punto de ablandamiento estos porcentajes son intermedios y el punto de chispa muestra los valores más altos.

Para C original, la ductilidad, penetración, punto de ablandamiento y punto de chispa tienen un valor intermedio, no solo con respecto al porcentaje de carbón adicionado sino a los demás carbones empleados.

El asfalto modificado con C alquilado es el de menor dureza excepto a baja temperatura, de la misma forma que para los otros carbones el porcentaje adicionado no tiene gran influencia en la penetración y punto de ablandamiento. El punto de chispa del asfalto con este carbón disminuye por debajo del mínimo exigido, para porcentajes mayores al 6%, pero para el caso del 4% alcanza el mínimo de 230°C.

Como se pudo observar las propiedades del asfalto modificado con los porcentajes estimados por estabilidad son representativos del cambio sufrido. Se debe tener en cuenta que la reacción de alquilación del carbón hace que éstos se comporten de manera diferente. Los carbones originales tienen un efecto similar sobre el asfalto, mientras que el carbón B alquilado es el de mayor dureza, el carbón C alquilado el de menor dureza.

3.3.6. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón Original y Alquilado

Habiendo definido los porcentajes de carbón a utilizar para completar el estudio, se procede al análisis fisicoquímico de los asfaltos modificados. A continuación se presentan los resultados obtenidos de los ensayos fisicoquímicos de la caracterización de los asfaltos modificados y del efecto del envejecimiento simulado.

- Temperatura de Agrietamiento

Este parámetro hace referencia a la temperatura a la cual se presenta fisuramiento sin el efecto de las cargas. En la Figura 34. se presentan los resultados de esta propiedad.

Inicialmente al adicionar 4% de cualquiera de los carbones, no se obtiene cambio en esta propiedad, pero para el 6% se puede observar una disminución de la resistencia al agrietamiento térmico a excepción del carbón B para el cual hay un aumento. En términos generales es posible indicar que no se observan cambios drásticos en esta propiedad, ya que los valores presentados no varían, en su mayoría, en más de 3°C.

- Densidad de Carga

La densidad de carga de un asfalto representa la afinidad de éste con un agregado en relación a la polaridad de los dos materiales, cuanto mayor diferencia de polaridad o densidad de carga haya, mayor será la afinidad. Todos los carbones, a excepción de B alquilado, hacen menos positiva la densidad de carga del asfalto, lo que haría pensar en una disminución de su afinidad con el agregado mineral, ya que la mayoría de agregados de río presentan una densidad de carga negativa cercana a (-)1. Es importante notar que para los carbones alquilados la densidad de carga es más positiva que para los carbones

originales. El mejor resultado para esta propiedad se encuentra para el carbón B alquilado, para el cual la densidad de carga es de (+)1.5.

Figura 34. Temperatura de Agrietamiento para el asfalto Apiay modificado con 4 y 6% de carbón original y alquilado

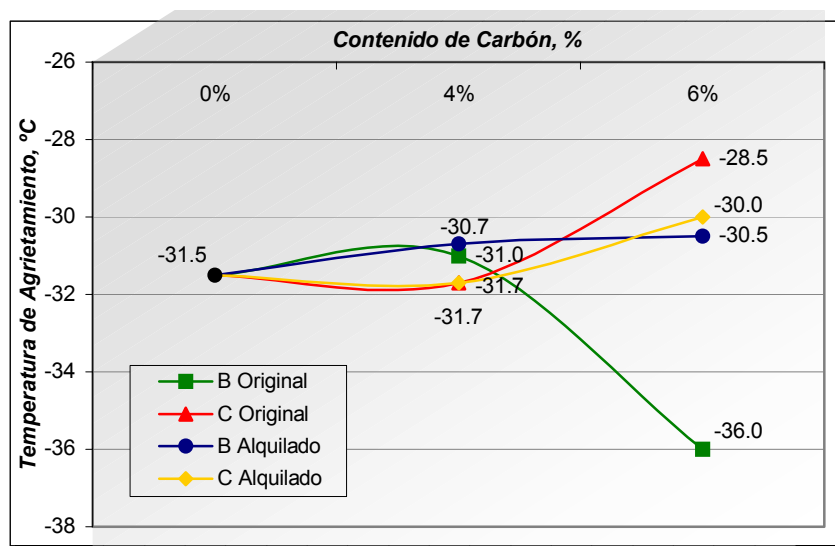
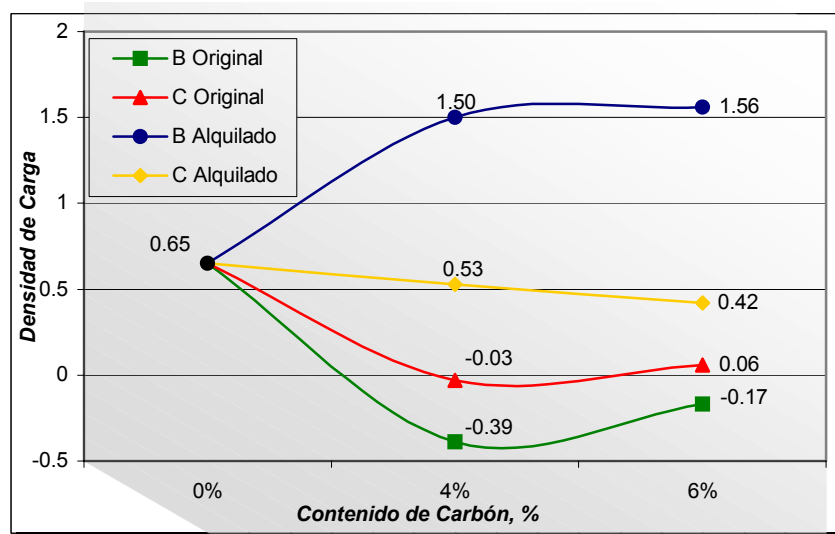


Figura 35. Densidad de Carga para el asfalto Apiay modificado con 4 y 6% de carbón original y alquilado



- Contenido de Ceras, Norma UOP 86

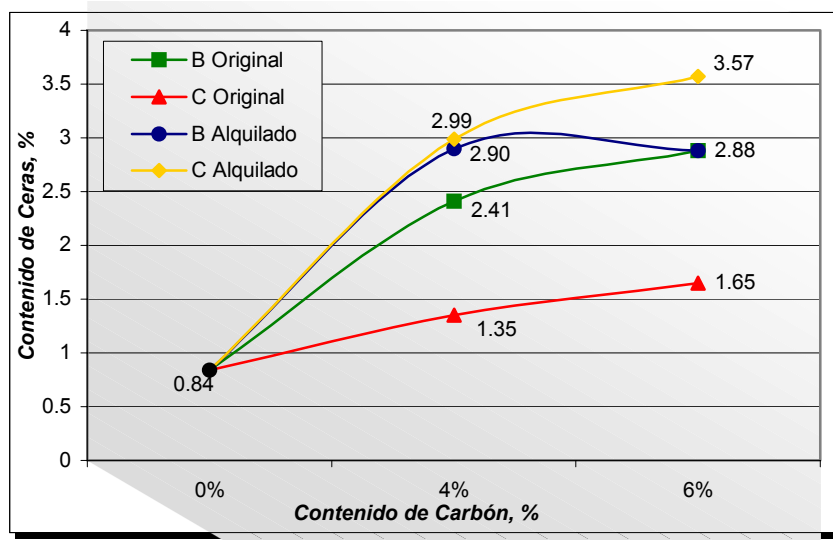
El contenido de ceras de un asfalto complementa a la densidad de carga y ayuda a ver si éste tendrá problemas de adherencia con el agregado mineral en la mezcla para pavimentación. Los altos contenidos de ceras producen efectos negativos en la estructura

coloidal de los asfaltos, debido a que disminuyen el poder peptizante de las resinas aumentando la precipitación de los asfaltenos.^{9,10,51}

Los asfaltos producidos en Colombia tienen un contenido de ceras entre 0.5 y 3%, pero en estudios realizados se ha encontrado que niveles de hasta 2.5% no presentan problemas en la pavimentación.⁵¹ Según la normativa francesa es posible el uso asfaltos con un contenido de ceras hasta de 6% para la preparación de mezcla asfáltica.

De acuerdo a los resultados del contenido de ceras es posible ver que el asfalto Apiay no presentará problemas de adherencia con los agregados pétreos. El aumento en el porcentaje de ceras puede deberse a la dealquilación del carbón en el proceso de mezclado con el asfalto, lo cual aporta cadenas parafínicas y aumenta su contenido dentro del asfalto. Para los carbones alquilados este porcentaje es mayor debido al grado de alquilación de éstos, sobre todo en el caso de C, que el es carbón de mayor solubilidad en el asfalto.

Figura 36. Contenido de Ceras para el asfalto Apiay modificado con 4 y 6% de carbón original y alquilado



3.3.8. Envejecimiento Simulado del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón Original y Alquilado

- Envejecimiento en Película Delgada Rotatoria (RTFOT), Norma AASHTO T240

Como se había nombrado anteriormente en la sección 3.2.2 el envejecimiento en película rotatoria simula el efecto del mezclado en planta. A continuación se relacionan los resultados obtenidos.

Tabla 25. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, Original y Alquilado, Sometido a Envejecimiento RTFOT

PROPIEDAD	APIAY		4B		6B		4BA		6BA	
	Original	RTFOT	Original	RTFOT	Original	RTFOT	Original	RTFOT	Original	RTFOT
Penetración a 25°C, 1/10mm	66	35.6	54.8	28.4	53.5	26.5	50	28.8	46	29.4
Ductilidad a 25°C, cm	>100	55	68	19	67	13.7	37	12.3	26	14.3
Punto de Ablandamiento, °C	44.4	55.75	50.6	59.6	50.3	60	52.9	60	53	60.7
Densidad de Carga	0.65	0.46	-0.39	-0.6	-0.17	-0.72	1.5	-0.75	1.56	-0.5
Temperatura de Agrietamiento, °C	-31.5	-32	-31	-31	-36	-31	-30.7	-32.5	-30.5	-32.5
Viscosidad a 60°C, P	1930	8546	2750	9239	2880	14577	2973	16841	5510	15568

Tabla 26. Parámetros de Evaluación sobre el Residuo del Ensayo de Envejecimiento RTFOT para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, Original y Alquilado

Propiedad	Apiay	4B	6B	4BA	6BA	Especificación
Variación de la masa, %peso	1.37	1.29	1.26	1.30	1.44	Máx. 1.0
Penetración Residual a 25°C, %	53.94	51.8	49.5	57.5	63.9	Mín. 52
Incremento del Punto de Ablandamiento	11.35	9.0	9.7	7.1	7.7	Máx. 9.0
μ60°C RTFOT/μ60°C Original	4.43	3.36	5.06	5.66	2.83	Máx. 5.0

Los cambios en las propiedades del asfalto Apiay, por causa del envejecimiento RTFO se ven disminuidos por la adición del carbón B, tanto original como alquilado. Inicialmente se disminuye la pérdida de masa, así como también se presenta una disminución importante en el incremento del punto de ablandamiento. La penetración residual, la cual indica el cambio ocurrido en esta propiedad y se calcula como $(P_{25^{\circ}\text{C}_{\text{rtfo}}}/P_{25^{\circ}\text{C}_{\text{org}}}) \times 100$, disminuye para el carbón original mientras que para el carbón alquilado aumenta. Esto indica que la alquilación del carbón B efectivamente solubiliza sustancias que ayudan a disminuir el endurecimiento del asfalto con el envejecimiento.

Tabla 27. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, Original y Alquilado, Sometido a Envejecimiento RTFOT

PROPIEDAD	APIAY		4C		6C		4CA		6CA	
	<i>Original</i>	<i>RTFOT</i>	<i>Original</i>	<i>RTFOT</i>	<i>Original</i>	<i>RTFOT</i>	<i>Original</i>	<i>RTFOT</i>	<i>Original</i>	<i>RTFOT</i>
Penetración a 25°C, 1/10mm	66	35.6	53.8	32.5	49.3	33.5	53.8	40.5	54.6	30.6
Ductilidad a 25°C, cm	>100	55	73	18	45	17.0	48	16.5	33	14.3
Punto de Ablandamiento, °C	44	55.75	51.2	59.1	50.6	59.2	48.2	55.7	47.7	58.9
Densidad de Carga	0.65	0.46	-0.03	-0.08	0.06	0.24	0.53	0.54	0.42	1.14
Temperatura de Agrietamiento, °C	-31.5	-32.0	-31.7	-31.0	-28.5	-27.0	-31.7	-36.5	-30.0	-30.0
Viscosidad a 60°C, P	1930	8546	2760	9837	3260	9294	2900	8230	3550	7762

Para el caso del carbón C, se aprecia disminución de la pérdida de masa con el carbón original y aumento para el carbón alquilado. Este carbón al ser alquilado tiene mayor tendencia a liberar sustancias livianas, lo que produce un aumento en la pérdida de masa del asfalto modificado. Es importante notar que el asfalto modificado con el carbón C, original y alquilado, muestra una menor tendencia al endurecimiento que el asfalto Apiay original, lo cual se ve reflejado en la penetración retenida, el incremento en el punto de ablandamiento y al relación de viscosidad a 60°C.

Tabla 27. Parámetros de Evaluación sobre el Residuo del Ensayo de Envejecimiento RTFOT para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, Original y Alquilado

Propiedad	Apiay	4C	6C	4CA	6CA	Especificación
Variación de la masa, %peso	1.37	1.20	1.25	1.45	1.65	Máx. 1.0
Penetración Residual a 25°C, %	53.9	60.4	68.0	68.0	56.0	Mín. 52
Incremento del Punto de Ablandamiento	11.35	7.9	8.6	7.5	11.2	Máx. 9.0
μ 60°C RTFOT/ μ 60°C Original	4.43	3.56	2.85	2.84	2.19	Máx. 5.0

Teniendo en cuenta la temperatura de agrietamiento se corrobora lo enunciado anteriormente, ya que esta propiedad no sufre cambios drásticos en ninguno de los casos presentados.

- Envejecimiento a Presión (PAV), Norma AASHTO PP1

El residuo del envejecimiento RTFOT es sometido a envejecimiento a presión (PAV); esto para tratar de simular el efecto de una tiempo aproximado de 8 años en servicio como

pavimento. Los resultados para de las propiedades medidas se encuentran a continuación.

Tabla 29. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B Original y Alquilado Sometido a Envejecimiento PAV

PROPIEDAD	APIAY		4B		6B		4BA		6BA	
	Original	PAV	Original	PAV	Original	PAV	Original	PAV	Original	PAV
Penetración a 25°C, 1/10mm	66	19.8	54.8	21	53.5	20	50	20.2	46	20.2
Ductilidad a 25°C, cm	>100	<10	68	<10	67	<10	37	<10	26	<10
Punto de Ablandamiento, °C	44	66.2	50.6	67.4	50.3	67.1	52.9	69.5	53	70
Densidad de Carga	(+)0.65	-0.06	-0.39	0.86	-0.17	0.31	(+)1.5	1.26	(+)1.56	2.94
Temperatura de Agrietamiento, °C	-31.5	-23	-31	-30	-36	-30	-30.7	-32.5	-30.5	-35
Viscosidad a 60°C, P	1930	7624	2750	33696	2880	52558	2973	86074	5510	94767

Tabla 30. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, Original y Alquilado Sometido a Envejecimiento PAV

Propiedad	APIAY		4C		6C		4CA		6CA	
	Original	PAV	Original	PAV	Original	PAV	Original	PAV	Original	PAV
Penetración a 25°C, 1/10mm	66	19.8	53.8	22.0	49.3	21.3	53.8	25.8	54.6	20.2
Ductilidad a 25°C, cm	>100	<10	73	<10	45	<10	48	<10	33	<10
Punto de Ablandamiento, °C	44	66.2	51.2	70.7	50.6	69.7	48.2	67.8	47.7	68.5
Densidad de Carga	(+)0.65	-0.06	-0.03	1.9	(+)0.06	2.44	(+)0.53	1.45	(+)0.42	1.39
Temperatura de Agrietamiento, °C	-31.5	-23	-31.7	-32	-28.5	-30	-31.7	-31	-30.0	-33.5
Viscosidad a 60°C, P	1930	7624	2760	103825	1364	73204	2900	48328	3550	47953

Nuevamente se puede ver que la adición de los carbones B, BA, C y CA disminuye el endurecimiento a causa del envejecimiento. El punto de ablandamiento aumenta, pero en menor proporción que el asfalto Apiay sin modificar; la penetración para el asfalto modificado es mayor. En cuanto a la viscosidad se presenta un aumento drástico de ésta, pero esto no significa necesariamente que el asfalto pierda sus propiedades, un análisis

más completo de los efectos sobre las propiedades reológicas se hará en la sección donde se tratará el cálculo del grado de desempeño del asfalto modificado.

3.4. ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS ASFALTOS MODIFICADOS CON CARBÓN

3.4.1. Análisis SARA, Norma ASTM D4124

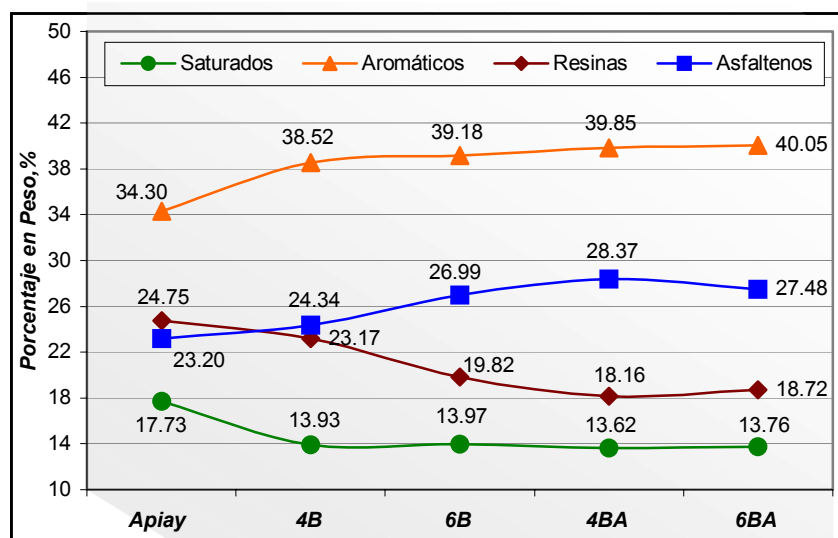
Mediante este ensayo se separan y cuantifican las cuatro fracciones que componen el asfalto; asfaltenos, saturados, aromáticos y resinas. El Ensayo consiste en precipitar los insolubles en n-heptano, asfaltenos, y recuperar los solubles, maltenos. Los maltenos son separados en las tres fracciones restantes mediante cromatografía líquida en columna empacada.

- Análisis SARA del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón, Original y Alquilado sin Envejecer

A continuación, se presentan los resultados para el asfalto Apiay modificado con 4 y 6% de carbón original y alquilado.

Para hacer más sencillo el análisis, de aquí en adelante denominaremos a los carbones B y C alquilados como BA y CA respectivamente; de la misma forma, los porcentajes de carbón adicionados estarán indicados por el número que precede el nombre de cada muestra, 4 y 6.

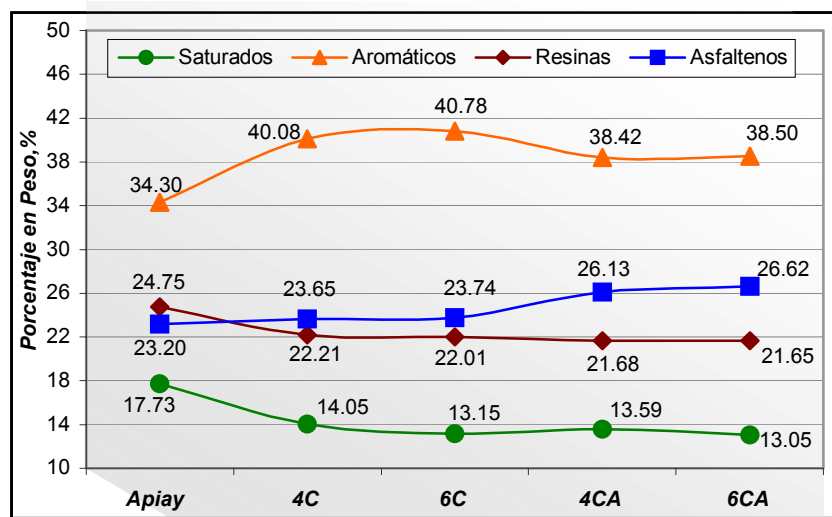
Figura 37. Análisis SARA para el asfalto Apiay modificado con 4 y 6% de carbón B original y alquilado



En general se observa un cambio en la distribución de las cuatro fracciones, lo cual indica solubilización de sustancias orgánicas del carbón en el asfalto, tanto para B como para C, originales y alquilados.

Se ve aumento en el porcentaje de asfaltenos y aromáticos con respecto al asfalto original, mientras que las resinas y los saturados disminuyen. Aunque hay un aumento de los asfaltenos y disminución de las resinas, el cambio en la fracción de aromáticos y saturados ayuda a mantener la estabilidad coloidal de los asfaltos modificados.

Figura 38. Análisis SARA para el asfalto Apiay modificado con 4 y 6% de carbón C original y alquilado



- Análisis SARA del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón, Original y Alquilado, Envejecido en Película Delgada Rotatoria (RTFOT) y a Presión (PAV)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del análisis SARA realizado al asfalto Apiay modificado con 4 y 6% de los carbones B y C, originales y alquilados, envejecido en película delgada rotativa (RTFO) y a presión (PAV).

En la Figura 39. los mayores cambios se presentan en la disminución de las resinas y el aumento de los aromáticos. Aunque el contenido de asfaltenos se mantiene constante existe un leve aumento en la rigidez para los asfaltos con carbón B original, luego del envejecimiento simulado. El grado de alquilación del carbón hace que el asfalto aumente la consistencia y dureza pero sin presentar problemas de rigidez.

Para los asfaltos modificados con carbón C, la disminución tanto de las resinas como de los asfaltenos y el aumento del porcentaje de aromáticos, hace que tengan menor dureza que los modificados con carbón B. Al alquilar el carbón C, éste aumenta su solubilidad y predomina la fracción de aromáticos, haciendo que el asfalto modificado sea de menor rigidez.

Figura 39. Análisis SARA para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón B Original y Alquilado, Envejecido RTFOT

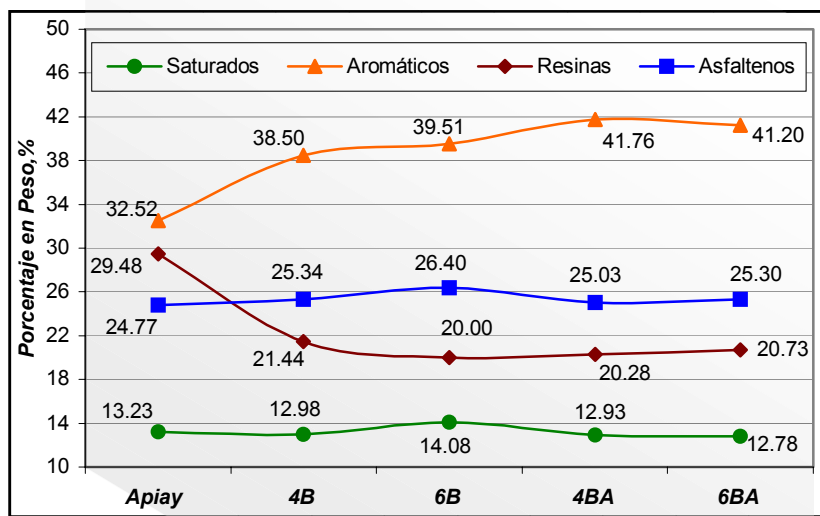
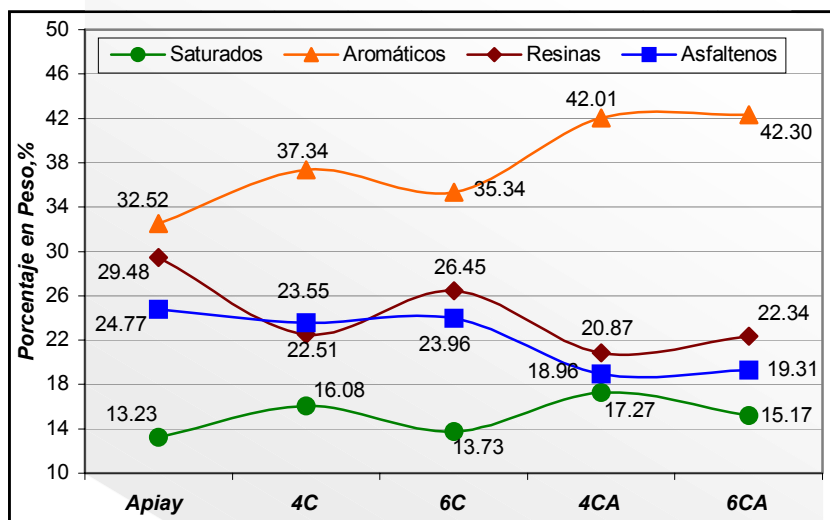


Figura 40. Análisis SARA para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón C Original y Alquilado, Envejecido RTFOT



Con el envejecimiento simulado PAV se puede observar la evolución del asfalto luego de haber estado en servicio por un período que oscila entre 8 y 10 años. A continuación se presentan los resultados del análisis SARA para los asfaltos modificados y envejecidos PAV.

Los asfaltos modificados con carbón, envejecidos PAV, tiene menor contenido de asfaltenos y en la mayoría de los casos mayor porcentaje de resinas que el asfalto Apiay PAV; lo permite que los asfaltenos se mantengan en buena dispersión y no se presenten problemas de rigidez a causa del envejecimiento.

Figura 41. Análisis SARA para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón B Original y Alquilado, Envejecido PAV

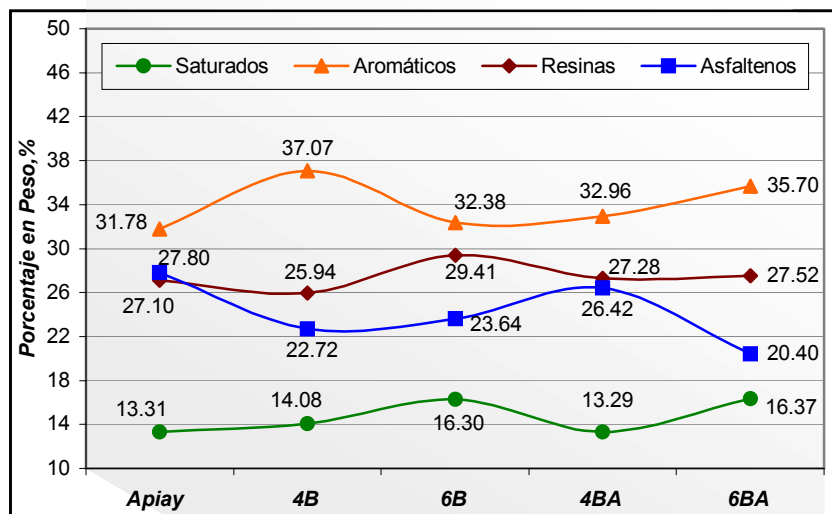
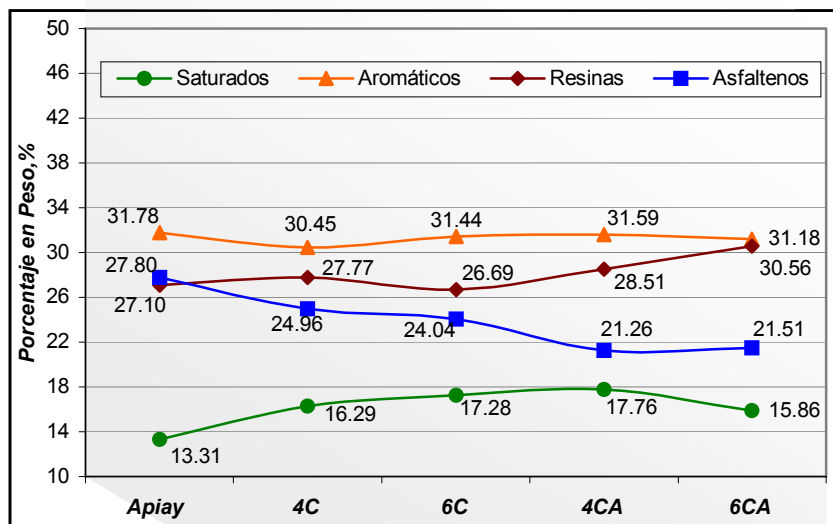


Figura 42. Análisis SARA para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón C Original y Alquilado, Envejecido PAV



Para apreciar los cambios sufridos por cada muestra al proceso de envejecimiento simulado, se comparan los resultados del índice de inestabilidad coloidal obtenido para cada una de ellas en estado original, RTFOT y PAV, Figuras 43 y 44.

La estructura coloidal del asfalto Apiay es tipo gel y la adición del carbón B aumenta esta tendencia a excepción del 4% de carbón B alquilado, para el cual el valor del IC disminuye a 0.62 y por tanto aleja un poco la estructura de este tipo. En el caso del carbón C, tanto original como alquilado, el IC indica una tendencia del asfalto a tener una estructura menos rígida y cercana del tipo sol.

La reacción de alquilación de los carbonos hace que la estructura del asfalto sea más compacta y rígida que cuando se adiciona carbón original. Los cambios en el IC demuestran una vez más el reordenamiento y distribución de las fracciones del asfalto por adición de carbón.

Figura 43. Índice de Inestabilidad Coloidal para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, Original y Alquilado, Envejecido RTFOT y PAV

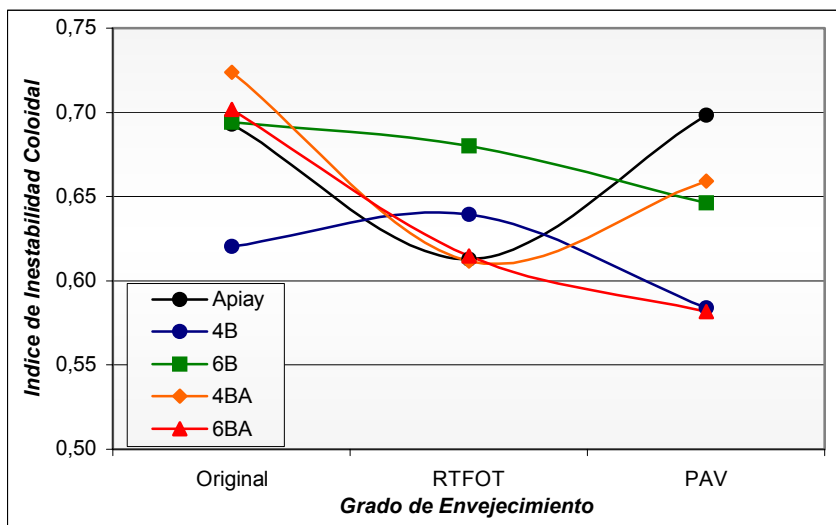
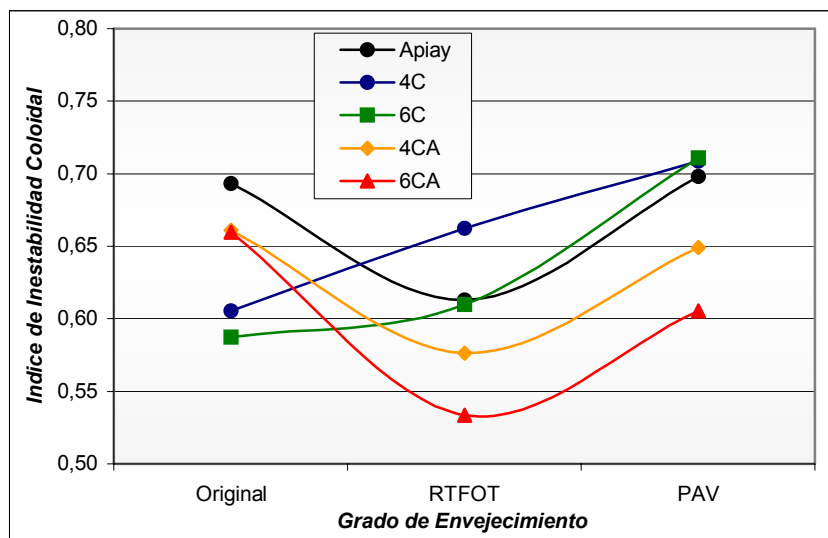


Figura 44. Índice de Inestabilidad Coloidal para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, Original y Alquilado, Envejecido RTFOT y PAV



Con el envejecimiento simulado, el asfalto Apiay tiende a disminuir su rigidez, lo cual es posible debido al elevado aumento en el porcentaje de las resinas. Para los carbonos originales no hay diferencia entre los dos tipos empleados, aunque en los dos casos se ve

que la estructura es más rígida. Con los carbones alquilados ocurre un efecto importante, cuando se alquila el carbón B los asfaltos modificados con éste se hacen más rígidos, mientras que los modificados con el carbón C alquilado tienden a presentar una estructura de mayor fluidez, debido a la alta solubilidad de este carbón en el asfalto.

Cuando los asfaltos son sometidos a envejecimiento a presión, es decir, cuando ya ha transcurrido un largo tiempo en servicio, se puede ver que la rigidez del asfalto modificado disminuye mientras que para el asfalto base aumenta notoriamente. Solamente en el caso del carbón C original se observa que los valores del IC son muy similares a los del asfalto sin modificar.

En general, la reacción de alquilación de los carbones surte un efecto diferente sobre cada uno de ellos, mientras que para el carbón B ayuda a aumentar la rigidez y por tanto a mejorar la resistencia mecánica y hacer este asfalto apto para la construcción de vías de alto tráfico vehicular en clima cálido, para el carbón C ayuda a aumentar la fluidez del asfalto, haciendo a éste más propicio para su uso en climas más frescos.

3.4.2. Análisis Elemental

Tabla 30. Análisis Elemental del Asfalto Apiay modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado

Elemento	Apiay	4B	6B	4BA	6BA	4C	6C	4CA	6CA
C	82,97	83,07	82,47	83,2	83,12	83,55	81,91	82,89	82,77
H	8,82	10,39	10,14	10,43	10,32	10,4	10,05	10,29	10,26
S	2,437	2,723	2,762	2,747	2,745	2,763	2,772	2,674	2,759
RELACION ATOMICA									
Átomos C	6,91	6,92	6,87	6,93	6,93	6,96	6,83	6,91	6,90
Átomos H	8,82	10,39	10,14	10,43	10,32	10,4	10,05	10,29	10,26
H/C	1,28	1,50	1,48	1,50	1,49	1,49	1,47	1,49	1,49

El análisis elemental de los asfaltos modificados indica principalmente que éstos tienen cadenas alifáticas asociadas con mayor número de carbonos, debido a que la relación H/C es mayor que para el asfalto Apiay sin modificar. También es posible notar el aumento en el porcentaje de azufre, lo cual está relacionado con la rigidez de la estructura. Todo esto para los asfaltos sin ningún tipo de envejecimiento.

3.4.3. Análisis Infrarrojo

Para el análisis de las muestras se tomó el asfalto completo, esto debido a que la separación en columna cromatográfica de las fracciones SARA no es exacta y puede haber contaminación de una fracción con las otras.

Mediante el análisis infrarrojo es posible determinar los grupos funcionales presentes en los asfaltos. Teniendo en cuenta las áreas de las bandas se calculan los parámetros estructurales con los cuales es posible determinar los cambios químicos ocurridos en el asfalto Apiay por la adición de los carbones B y C tanto originales como alquilados.

Los espectros de infrarrojo para los asfaltos muestran la vibración y deformación de cadenas alifáticas, $\nu\text{CH}_3\text{-CH}_2$ y $\delta\text{CH}_3\text{-CH}_2$, bandas de deformación de los grupos metilo y metileno, δCH_3 y $\delta\text{CH}_3\text{-CH}_2$, enlaces alifáticos dobles conjugados, $\text{C}=\text{C}=\text{C}$, vibración de carbonos aromáticos, $\text{C}=\text{C}$, grupos sulfóxidos y las deformaciones de las sustituciones de los anillos aromáticos, $\gamma\text{CH}_{\text{AR}1}$, $\gamma\text{CH}_{\text{AR}2,3}$, $\gamma\text{CH}_{\text{AR}4}$.^{12,13,16 19,44,60}

Tabla 31. Área de las Bandas de Absorción en el Espectro de Infrarrojo para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón, Original y Alquilado

ASFALTO		$\nu\text{CH}_3\text{-CH}_2$	$\text{C}=\text{C}=\text{C}$	$\nu\text{C}=\text{C}$	$\delta\text{CH}_3\text{-CH}_2$	δCH_3	$\text{S}=\text{O}$	CH	$\gamma\text{CH}_{\text{AR}1}$	$\gamma\text{CH}_{\text{AR}2,3}$	$\gamma\text{CH}_{\text{AR}4}$	
Apiay Original		83.13	0	3.92	14.39	3.29	0.68	0	1.32	0.64	0	
B	Original	4%	78.74	2.50	3.38	11.76	2.62	0.65	0.47	0.86	0.19	0.44
		6%	80.80	2.43	4.09	12.12	2.71	0.66	0.19	1.05	0.26	0.43
	Alquilado	4%	65.17	0	2.14	8.37	1.93	0.62	0.64	0.78	0.17	0.30
		6%	71.25	1.70	3.92	10.66	2.44	0.47	0.36	0.89	0.21	0.41
C	Original	4%	61.09	3.12	4.65	7.47	1.59	0.41	0.02	0.62	0.37	0.36
		6%	73.73	2.91	3.57	10.57	2.48	0.61	0	0.86	0.60	0.34
	Alquilado	4%	75.35	2.66	4.07	10.98	2.42	0.48	0.30	0.90	0.22	0.38
		6%	81.16	2.88	3.70	12.74	2.85	0.66	0.04	1.01	0.48	0.60

Tabla 32. Área de las Bandas de Absorción en el Espectro de Infrarrojo para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón, original y alquilado, Envejecido RTFOT

ASFALTO			$\nu\text{CH}_3\text{-CH}_2$	$\nu\text{C=O)}$	$\nu\text{C=C}$	$\delta\text{CH}_3\text{-CH}_2$	δCH_3	S=O	CH	$\gamma\text{CH}_{\text{AR1}}$	$\gamma\text{CH}_{\text{AR2,3}}$	$\gamma\text{CH}_{\text{AR4}}$
Apiay Rtfot			72.17	0	4.23	10.92	2.37	1.03	0.13	0.94	0.24	0.40
B	Original	4%	69.84	0	1.87	10.76	2.27	0.52	0.11	0.99	0.25	0.32
		6%	73.48	0	2.11	10.63	2.60	0.61	0.59	1.17	0.12	0.29
	Alquilado	4%	57.02	0	2.07	7.41	1.54	0.34	0.05	1.04	0.18	0.24
		6%	59.58	0	1.87	7.70	1.63	0.33	0.02	0.89	0.17	0.21
C	Original	4%	72.80	0.38	2.15	11.64	2.46	0.54	0.17	1.02	0.23	0.38
		6%	60.34	0.45	1.50	8.78	1.70	0.47	0.06	0.84	0.20	0.19
	Alquilado	4%	74.16	0.41	1.98	11.63	2.45	0.91	0.05	0.98	0.33	0.42
		6%	55.34	0.43	1.33	7.98	1.64	0.36	0.15	0.64	0.15	0.26

Tabla 33. Área de las Bandas de Absorción en el Espectro de Infrarrojo para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón, Original y Alquilado, Envejecido PAV

ASFALTO		$\nu\text{CH}_3\text{-CH}_2$	$\nu\text{C=O)}$	$\nu\text{C=C}$	$\delta\text{CH}_3\text{-CH}_2$	δCH_3	S=O	CH	$\gamma\text{CH}_{\text{AR1}}$	$\gamma\text{CH}_{\text{AR2,3}}$	$\gamma\text{CH}_{\text{AR4}}$
Apiay Pav		72.47	0	4.17	10.95	2.51	1.42	1.22	0.87	0.12	0.43
B	Original	4%	68.17	0.51	1.81	9.42	2.08	1.51	0.26	1.06	0.16
		6%	64.98	0.40	2.23	9.38	2.1	1.07	0.56	1.03	0
	Alquilado	4%	47.61	0.36	1.60	6.23	1.31	0.49	0.09	0.79	0.12
		6%	63.30	0.60	2.56	9.37	2.16	1.05	0	0.75	0.05
	C	Original	4%	84.00	0.41	3.08	12.57	2.47	1.69	0	1.01
		6%	69.64	0.71	1.97	11.14	2.29	0.90	0.39	0.95	0.25
C	Alquilado	4%	72.59	0.79	3.13	11.71	2.87	0.98	0.59	1.04	0.25
		6%	68.67	0.72	2.20	9.71	1.98	0.76	0.26	0.69	0.21

En la Tabla 31 a 33 se muestran los resultados del análisis infrarrojo para el asfalto Apiay original y modificado con 4 y 6% en peso de carbón original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV. Las figuras de los espectros correspondientes se encuentran en el Anexo C.

El grupo sulfóxido, junto con el grupo carboxilo, indica el grado de oxidación y por ende el grado de envejecimiento de los asfaltos. De acuerdo a las Figuras 45 y 46, los asfaltos modificados tienen menor contenido de grupos sulfóxidos y por tanto están en un menor estado de oxidación. Inicialmente, los asfaltos modificados sin envejecer no presentan gran diferencia en este grupo con relación al asfalto Apiay, pero cuando son sometidos al envejecimiento simulado es posible notar que el crecimiento del grupo S=O es menor para ellos.

Figura 45. Área de la Banda Correspondiente al Grupo Sulfóxido para el Asfalto Apiay Modificado Carbón B, Original y Alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV

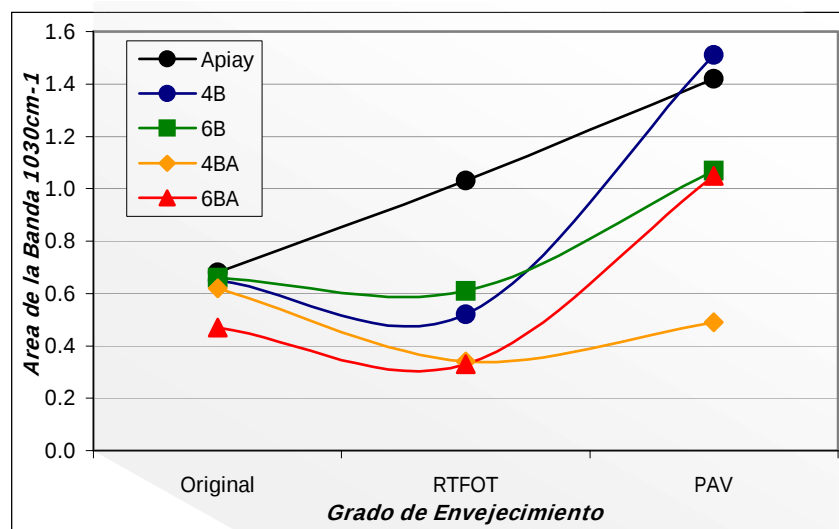
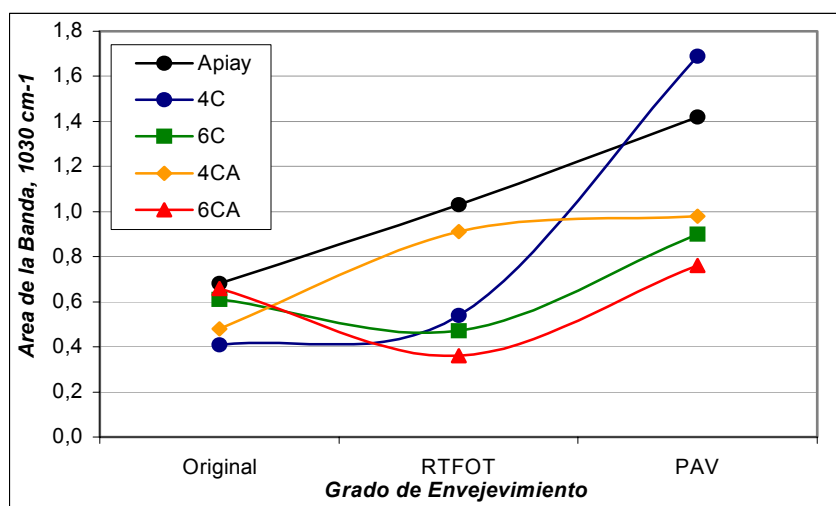
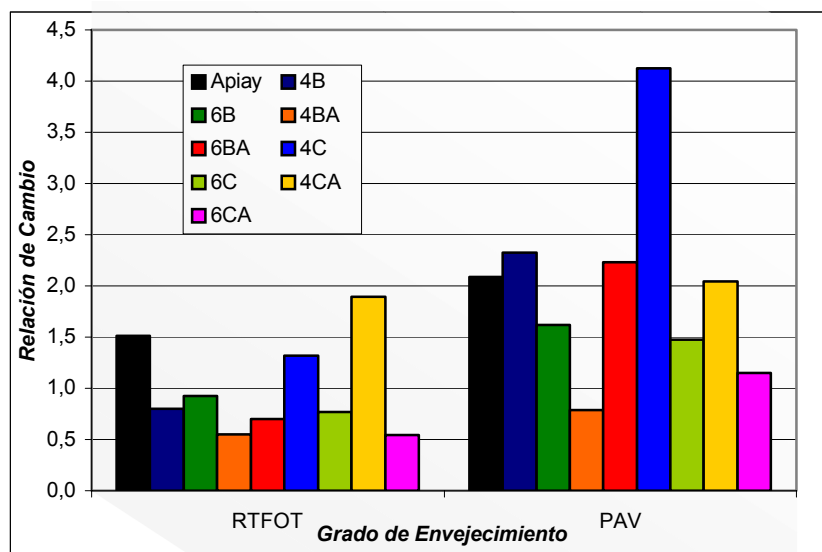


Figura 46. Área de la Banda Correspondiente al Grupo Sulfóxido para el Asfalto Apiay Modificado Carbón C, Original y Alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV



Aunque el asfalto Apiay contiene menor cantidad de azufre, es posible que al adicionar los carbones, éste se inactive por algún tipo de reacción entre los compuestos del asfalto y los compuestos aportados por el carbón. De esta manera, el azufre de los asfaltos modificados es menos reactivo y por tanto el crecimiento del grupo sulfóxido es menor.

Figura 47. Relación de Cambio en el Área de la Banda Correspondiente al Grupo Sulfóxido para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón B y C, Original y Alquilado



En la Figura 47 se encuentra la gráfica correspondiente a la relación de cambio del área de la banda 1030 cm^{-1} para los asfaltos modificados con carbón, esta relación se calcula como el cociente del área de la banda para el asfalto envejecido y el área de la banda

para el asfalto sin envejecer. De acuerdo con estos resultados, el envejecimiento afecta en menor grado a los asfaltos modificados con carbón, a excepción del asfalto modificado con 4% de carbón C PAV.

Para tener una idea general de los cambios estructurales sufridos por el asfalto Apiay debido a la modificación con carbón y al envejecimiento simulado, se calculan algunos parámetros como aromaticidad relativa, grado de sustitución o condensación aromática y grado de ramificación.¹² Dichos parámetros se calculan relacionando las áreas de los picos $\nu\text{CH}_3\text{-CH}_2$, $\text{C}=\text{C}$, $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}4})$, $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}2,3})$, $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$, $\delta(\text{CH}_3)$ y $\delta\text{CH}_3\text{-CH}_2$. De la Tabla 34 a la Tabla 36 se encuentran los resultados de dichos cálculos.

Tabla 34. Parámetros Estructurales para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón, Original y alquilado

ASFALTO		Aromaticidad Relativa	Grado de Sustitución Aromática		Grado de Ramificación
		$\nu\text{C}=\text{C}/\nu(\text{CH}_3+\text{CH}_2)$	$\gamma(\text{CH}_{\text{ar}2,3})/\gamma(\text{CH}_{\text{ar}1})$	$\gamma(\text{CH}_{\text{ar}4})/\gamma(\text{CH}_{\text{ar}1})$	$\gamma(\text{CH}_3)/\gamma\text{CH}_3\text{-CH}_2$
Apiay Original		0.047	0.485	0	0.229
B	Original 4%	0.043	0.221	0.512	0.223
	6%	0.051	0.248	0.410	0.224
	Alquilado 4%	0.033	0.218	0.385	0.231
	6%	0.055	0.236	0.461	0.229
C	Original 4%	0.076	0.597	0.581	0.213
	6%	0.048	0.698	0.395	0.235
	Alquilado 4%	0.054	0.244	0.422	0.220
	6%	0.046	0.475	0.594	0.224

Tabla 35. Parámetros Estructurales para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón B y C original y alquilado, Envejecido RTFOT

ASFALTO		Aromaticidad Relativa	Grado de Sustitución Aromática		Grado de Ramificación n
		$\nu\text{C}=\text{C}/\nu(\text{CH}_3+\text{CH}_2)$	$\gamma(\text{CH}_{\text{ar}2,3})/\gamma(\text{CH}_{\text{ar}1})$	$\gamma(\text{CH}_{\text{ar}4})/\gamma(\text{CH}_{\text{ar}1})$	$\gamma(\text{CH}_3)/\gamma\text{CH}_3\text{-CH}_2$
Apiay Rtfot		0.059	0.255	0.426	0.217
B	Original 4%	0.027	0.253	0.323	0.211
	6%	0.029	0.103	0.248	0.245
	Alquilado 4%	0.036	0.173	0.231	0.208
	6%	0.031	0.191	0.236	0.212
C	Original 4%	0.030	0.225	0.373	0.211
	6%	0.025	0.238	0.226	0.194
	Alquilado 4%	0.027	0.337	0.429	0.211
	6%	0.024	0.234	0.406	0.206

Tabla 36. Parámetros Estructurales para el Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón B y C original y alquilado, Envejecido PAV

			Aromaticidad Relativa	Grado de Sustitución Aromática	Grado de Ramificación	
ASFALTO			$\nu\text{C}=\text{C}/$ $\nu(\text{CH}_3+\text{CH}_2)$	$\chi(\text{CH}_{\text{ar}2,3})/$ $\chi(\text{CH}_{\text{ar}1})$	$\chi(\text{CH}_{\text{ar}4})/$ $\chi(\text{CH}_{\text{ar}1})$	$\chi(\text{CH}_3)/$ $\chi\text{CH}_3\text{-CH}_2$
Apiay Pav			0.058	0.138	0.494	0.229
B	Original	4%	0.027	0.151	0.264	0.221
		6%	0.034	0	0	0.224
	Alquilado	4%	0.034	0.152	0.241	0.210
		6%	0.040	0.067	0.213	0.231
C	Original	4%	0.037	0.554	0.505	0.196
		6%	0.028	0.263	0.463	0.206
	Alquilado	4%	0.043	0.240	0.481	0.245
		6%	0.032	0.304	0.609	0.204

Uno de los efectos del envejecimiento es el aumento en la aromaticidad, debido a la dealquilación de la estructura. La adición de los carbones no tiene un efecto visible sobre el cambio en la aromaticidad relativa de los asfaltos sin envejecer, pero en los asfaltos envejecidos RTFOT y PAV ésta es menor para los asfaltos modificados. Lo anterior muestra que la modificación con carbón disminuye la dealquilación del asfalto, indicando que se puede presentar una disminución del proceso de envejecimiento.

La aromaticidad en los asfaltos envejecidos RTFOT es menor para el carbón C y en los envejecidos PAV es un poco menor en los que contienen carbón B. El grado de alquilación de los carbones no tiene influencia en la aromaticidad del asfalto modificado.

Figura 48. Aromaticidad Relativa para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecido RTFOT y PAV

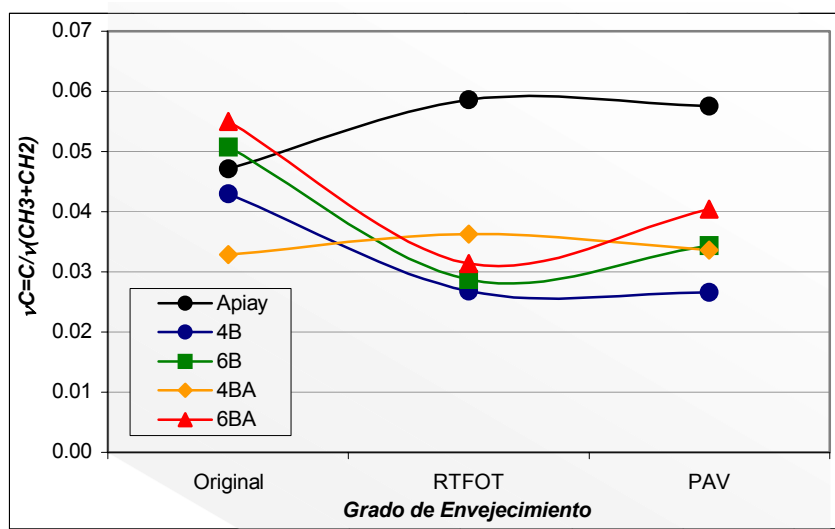
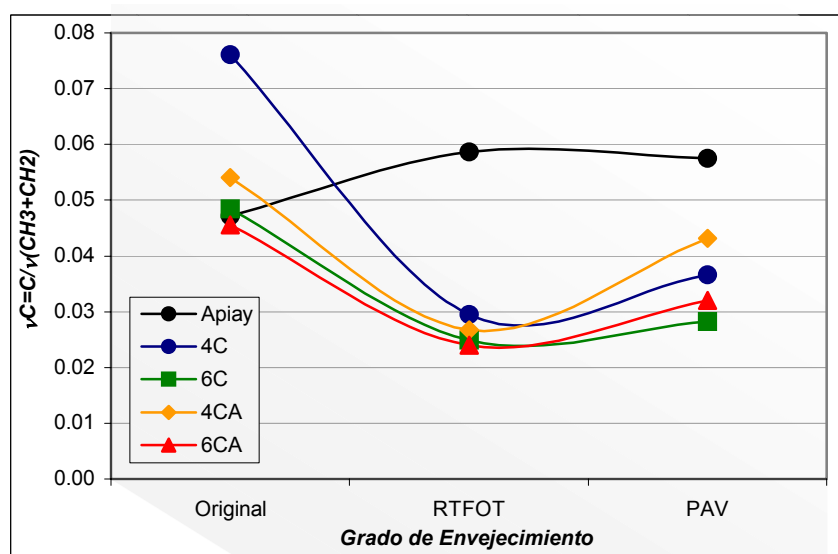
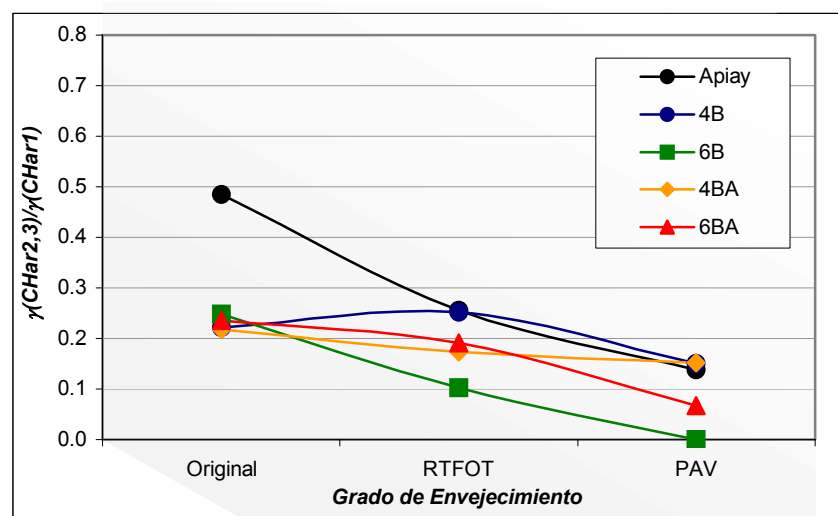


Figura 49. Aromaticidad Relativa para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecido RTFOT y PAV



Las relaciones $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}4})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$ y $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}2,3})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$ que se relacionan con las sustituciones y grado de condensación de la estructura aromática indican cambios en la unidad molecular.^{12,60} Figura 50 a 53.

Figura 50. Relación $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}2,3})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$ para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecido RTFOT y PAV



La relación $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}2,3})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$ es menor para los asfaltos modificados sin envejecer, RTFOT y PAV. En los asfaltos no envejecidos los anillos pentasustituídos [$\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$] disminuyen al igual que los anillos tri y tetra sustituidos [$\gamma(\text{CH}_{\text{AR}2,3})$]. Para los asfaltos RTFOT y PAV los anillos con 5 sustituciones aumentan y disminuyen los de 3 y 4

sustituciones. La disminución en la sustitución de los anillos aromáticos indica menor cantidad de anillos aromáticos condensados por unidad molecular, cuanto mayor envejecimiento tiene un asfalto, mayor es su grado de condensación.

Figura 51. Relación $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}2,3})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$ para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecido RTFOT y PAV

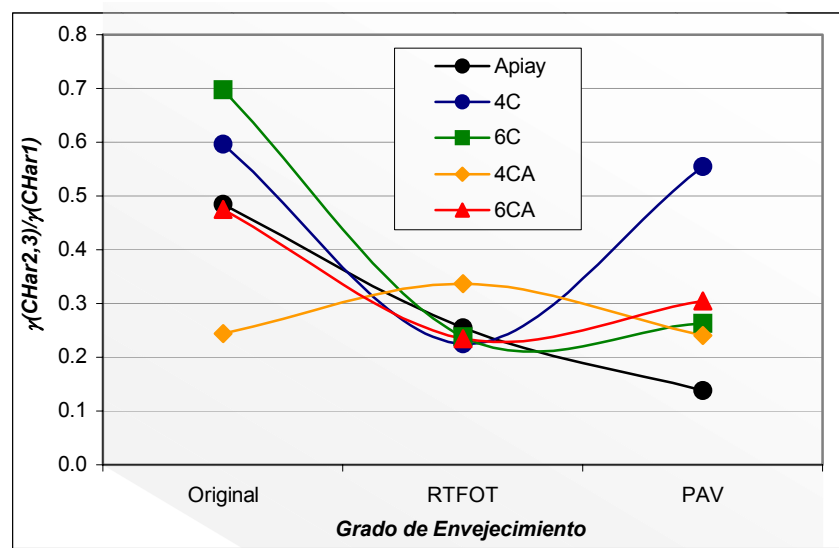
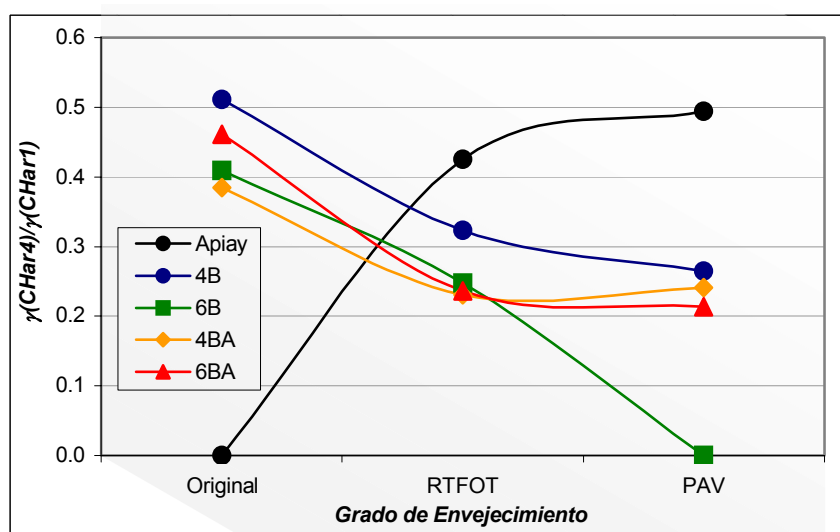


Figura 52. Relación $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}4})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$ para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecido RTFOT y PAV



En cuanto a la relación $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}4})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$, ésta aumenta para los asfaltos iniciales, pero para los asfaltos modificados y envejecidos es menor que para el asfalto base. El asfalto Apiay original no muestra anillos disustituidos $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}4})$ mientras que los asfaltos modificados si. No existe una diferencia notoria entre los asfaltos modificados con los

carbones originales y alquilados, incluso el tipo de carbón no muestra una influencia en el grado de condensación de la estructura del asfalto.

Figura 53. Relación $\gamma(\text{CH}_{\text{AR}4})/\gamma(\text{CH}_{\text{AR}1})$ para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecido RTFOT y PAV

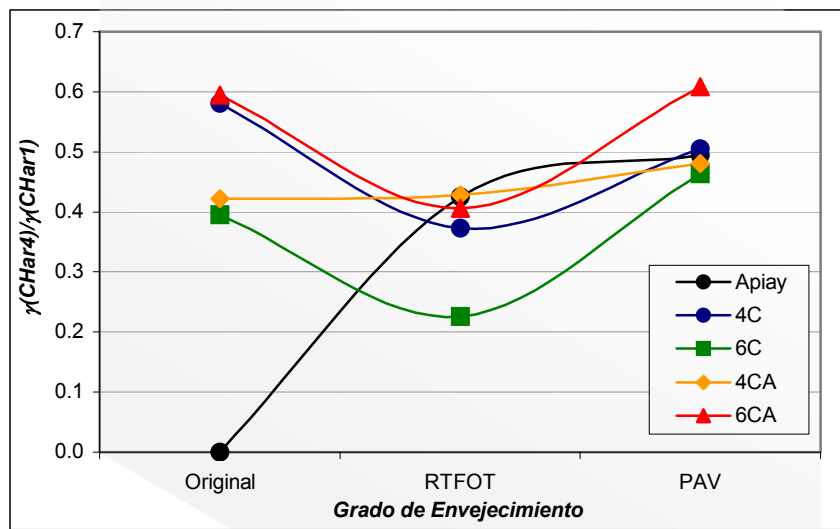
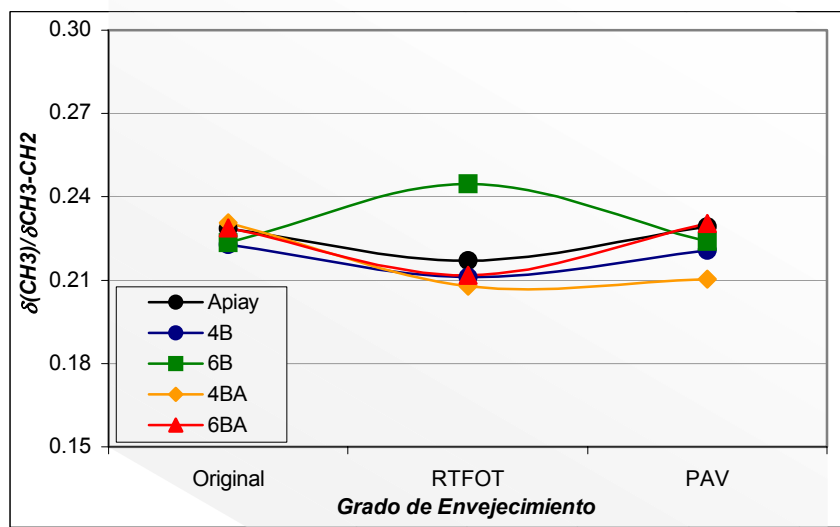
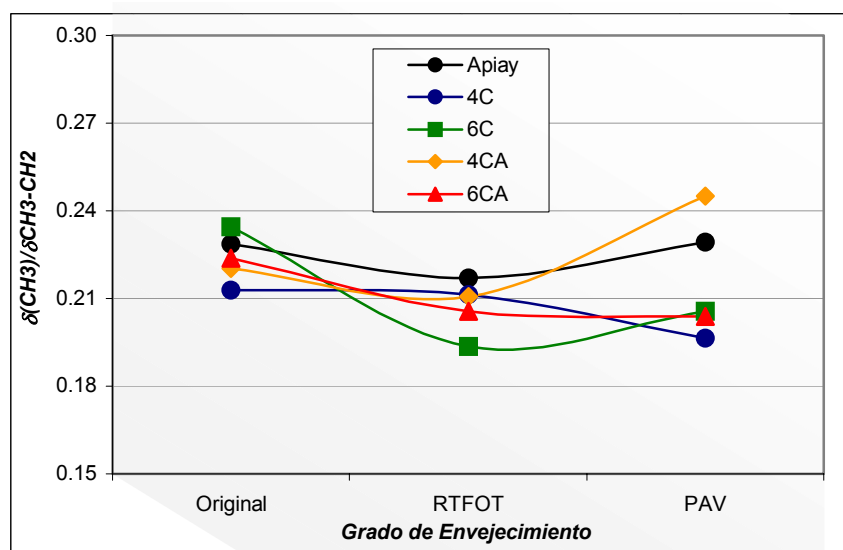


Figura 54. Grado de Ramificación para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecido RTFOT y PAV



El grado de ramificación se calcula teniendo en cuenta las bandas que representan la deformación de los grupos alifáticos, $\delta(\text{CH}_3)/\delta\text{CH}_3\text{-CH}_2$, y al comparar varias muestras es posible determinar cual de ellas tiene mayor número de cadenas alifáticas asociadas a su estructura.

Figura 55. Grado de Ramificación para el Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecido RTFOT y PAV



La interacción del asfalto con el carbón C hace que las cadenas sean más largas y estén más espaciadas, mientras que con el carbón B no hay cambios en la distribución de las cadenas alifáticas. Nuevamente el grado de alquilación no tiene influencia sobre este parámetro para los asfaltos modificados.

En general, la adición de los carbones hace que la estructura del asfalto sea más ligera, las unidades de anillos aromáticos son más pequeñas y tienden a tener cadenas alifáticas de mayor número de carbonos, asociadas a ellas.

El grado de oxidación del asfalto disminuye con la adición de los carbones y el aumento del grupo S=O es menor en los asfaltos modificados. La reacción de alquilación del carbón hace que el contenido de grupos sulfóxido disminuya, por tanto es beneficioso este tratamiento para reducir la oxidación del asfalto modificado con carbón.

3.4.4. Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es una técnica empleada en estudios de materiales sólidos, por esta razón se realiza únicamente a la fracción de asfaltenos del asfalto Apiay original y modificado con carbón, tanto sin envejecer como sometidos a las técnicas de envejecimiento simulado RTFOT y PAV. En la sección 1.2.5 se encuentra la descripción, significado y fórmula para calcular los parámetros usados en el estudio de la estructura de los asfaltenos.

De la Tabla 37 a 39 se encuentran los parámetros calculados de los difractogramas para los asfaltenos del asfalto Apiay original y modificado con carbón, sin envejecer y envejecido en RTFOT y PAV.

Tabla 37. Parámetros de los Difractogramas para los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón, Original y Alquilado, sin envejecer

MUESTRA		Banda γ (Alifáticos)			Banda 002 (Aromáticos)		
		Posición (2θ)	Ancho a	Área	Posición (2θ)	Ancho a	Área
			Altura Media (FWHM)			Altura Media (FWHM)	
Apiay Original		17.16	7.28	3863.73	24.78	6.01	1254.78
B	Original	4%	17.11	6.32	2104.25	24.12	4.19
		6%	17.04	6.21	2746.04	24.06	3.59
	Alquilado	4%	16.99	5.86	4448.35	23.96	4.41
		6%	16.50	6.17	2823.09	23.37	5.80
C	Original	4%	16.68	6.68	3366.81	24.69	3.01
		6%	16.91	6.53	2775.40	24.36	4.36
	Alquilado	4%	17.23	5.68	2536.61	23.97	4.59
		6%	16.97	5.83	2289.22	24.02	4.44
		Banda 10			Banda 11		
Apiay Original		43.70	3.38	30.43	-	-	-
B	Original	4%	-	-	-	-	-
		6%	42.29	7.88	160.49		
	Alquilado	4%	42.31	5.39	89.96	79.37	7.24
		6%	43.25	5.97	125.78	-	-
C	Original	4%	-	-	-	-	-
		6%	-	-	-	-	-
	Alquilado	4%	42.88	5.76	113.75	81.10	5.44
		6%	-	-	-	-	-

Tabla 38. Parámetros de los Difractogramas para los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón B y C original y alquilado, Envejecido RTFOT

Muestra	Banda γ (Alifáticos)				Banda 002 (Aromáticos)			
	Posición (2θ)	Ancho a		Área	Posición (2θ)	Ancho a		
		Altura Media (FWHM)				Altura Media (FWHM)		
APIAY RTFOT		16.34	5.98	1482.21	23.57	11.31	1524.36	
Original	4%	16.72	5.90	1189.87	23.19	6.99	693.39	
	6%	16.70	6.65	1969.00	23.76	4.84	363.26	
Alquilado	4%	17.08	6.26	2007.73	23.73	4.65	515.09	
	6%	16.70	6.60	2603.38	23.12	7.03	1031.58	
C	Original	4%	17.03	7.59	2867.84	24.41	5.65	738.76
		6%	17.29	6.62	1391.05	23.94	5.02	725.34
	Alquilado	4%	16.62	4.96	1088.96	22.10	8.69	998.53
		6%	16.62	5.89	1186.23	23.34	7.42	859.08
BANDA 10				BANDA 11				
APIAY RTFOT		43.80	6.75	36.20	-	-	-	
Original	4%	43.96	6.80	58.09	71.73	17.95	121.79	
	6%	43.94	4.98	69.43	-	-	-	
B	Alquilado	4%	42.44	6.06	116.88	-	-	-
		6%	46.15	5.75	37.77	-	-	-
C	Original	4%	44.40	4.58	67.94	-	-	-
		6%	45.71	18.52	147.38	71.28	20.00	206.64
	Alquilado	4%	43.22	5.58	63.81	-	-	-
		6%	44.66	5.42	37.50	-	-	-

Tabla 39. Parámetros de los Difractogramas para los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón B y C original y alquilado, Envejecido PAV

		Banda γ (Alifáticos)			Banda 002 (Aromáticos)		
Muestra		Posición (2θ)	Ancho a		Posición (2θ)	Ancho a	
			Altura Media (FWHM)	Área		Altura Media (FWHM)	Área
Apiay PAV		16.59	6.12	2600.27	23.60	7.59	1369.98
B	Original	4%	16.95	5.31	1518.82	22.95	6.80
		6%	16.82	5.67	1305.57	23.14	5.55
	Alquilado	4%	17.03	6.20	1994.43	23.72	4.35
		6%	17.25	7.11	2120.45	24.37	3.55
C	Original	4%	16.84	6.04	1564.94	23.22	5.41
		6%	17.05	6.38	1964.04	23.55	5.55
	Alquilado	4%	16.83	5.26	870.76	22.87	8.87
		6%	17.09	6.08	1409.25	23.63	5.71
		Banda 10			Banda 11		
Apiay PAV		41.75	8.61	102.03	-	-	-
B	Original	4%	42.42	10.34	84.20	-	-
		6%	35.63	15.09	145.42	80.77	6.94
	Alquilado	4%	-	-	-	77.66	16.85
		6%	41.20	20.00	103.34	-	-
C	Original	4%	40.81	13.39	25.21	-	-
		6%	43.72	20.00	434.80	-	-
	Alquilado	4%	-	-	-	-	-
		6%	43.41	2.57	21.30	-	-

Con los resultados obtenidos de los difractogramas es posible calcular la aromaticidad y los parámetros del cristalito, los cuales permiten conocer los cambios sufridos por la estructura de los asfaltenos, debido a diferentes factores como modificación y/o envejecimiento, natural o simulado.

De la Tabla 40 a la Tabla 42 y las Figuras 56 a 65 se encuentran los resultados obtenidos en este trabajo, los difractogramas tomados a las muestras estudiadas se encuentran en el Anexo C.

Tabla 40. Aromaticidad y Parámetros del Cristalito de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón, Original y Alquilado

PARÁMETRO	APIAY	APIAY + B				APIAY + C			
		Original		Alquilado		Original		Alquilado	
		4%	6%	4%	6%	4%	6%	4%	6%
<i>Carbonos saturados</i>	3863.7	2104.7	2746.1	4448.4	2823.1	3366.8	2775.4	2536.6	2289.2
<i>Carbonos aromáticos</i>	1254.8	452.4	376.3	831.7	803.5	327.2	556.2	754.8	546.8
<i>Aromaticidad</i>	0.245	0.177	0.121	0.158	0.222	0.089	0.167	0.229	0.193
<i>Distancia Interlaminar</i>	3.589	3.687	3.696	3.710	3.802	3.602	3.650	3.708	3.702
<i>Distancia Intercadena</i>	5.162	5.175	5.197	5.214	5.366	5.308	5.236	5.142	5.218
<i>Diámetro de las agrupaciones aromáticas</i>	13.215	18.961	20.796	18.003	13.682	26.322	18.200	17.291	17.884
<i>Número Efectivo de hojas aromáticas asociadas en un agrupamiento</i>	3.682	5.143	5.627	4.852	3.598	7.308	4.986	4.663	4.831
<i>Diámetro promedio de los discos aromáticos</i>	48.07	-	20.63	15.10	13.64	-	-	14.11	-
<i>Carbonos aromáticos por molécula</i>	881.83	-	162.47	86.99	70.97	-	-	75.99	-
<i>Carbonos por unidad aromática</i>	80.157	-	35.547	26.549	24.173	-	-	24.94	-
<i>Peso del disco aromático</i>	5771.9	-	1188.09	681.28	570.86	-	-	605.60	-
<i>Peso de la unidad laminar</i>	23544.7	-	9857.9	4325.1	2576.6	-	-	2640.83	-

Tabla 41. Aromaticidad Parámetros del Cristalito de los Asfaltos del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón B y C original y alquilado, Envejecido RTFOT

Parámetro	Apiay RTFOT	Apiay + B				Apiay + C			
		Original		Alquilado		Original		Alquilado	
		4%	6%	4%	6%	4%	6%	4%	6%
<i>Carbonos saturados</i>	1482.2	1189.9	1969.0	2007.7	2603.4	2867.8	1391.1	1088.9	1186.2
<i>Carbonos aromáticos</i>	1524.4	693.4	363.3	515.1	1031.6	738.8	725.3	998.5	859.1
<i>Aromaticidad</i>	0.51	0.37	0.16	0.20	0.28	0.20	0.34	0.48	0.42
<i>Distancia Interlaminar</i>	3.77	3.83	3.74	3.75	3.84	3.64	3.71	4.02	3.81
<i>Distancia Intercadena</i>	5.42	5.30	5.30	5.19	5.30	5.20	5.12	5.33	5.33
<i>Diámetro de las agrupaciones aromáticas</i>	7.038	11.369	16.433	17.082	11.315	14.057	15.839	9.154	10.713
<i>Número Efectivo de hojas aromáticas asociadas en un agrupamiento</i>	1.866	2.967	4.391	4.559	2.944	3.858	4.265	2.278	2.814
<i>Diámetro promedio de los discos aromáticos</i>	24.081	23.901	32.651	26.822	28.271	35.483	8.807	29.096	29.972
<i>Carbonos aromáticos por molécula</i>	221.34	218.04	406.90	274.58	305.05	480.55	29.61	323.12	342.86
<i>Carbonos por unidad aromática</i>	41.16	40.86	55.09	45.61	47.97	59.70	16.32	49.31	50.73
<i>Peso del disco aromático</i>	1574.9	1553.4	2771.9	1921.1	2118.1	3241.5	275.6	2234.6	2361.6
<i>Peso de la unidad laminar</i>	3106.4	4219.1	17796.9	9409.4	7463.6	15824.7	804.1	4671.5	5622.5

Tabla 42. Aromaticidad y Parámetros del Cristalito de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4 y 6% de Carbón B y C original y alquilado, Envejecido PAV

Parámetro	Apiay PAV	Apiay + B				Apiay + C			
		Original		Alquilado		Original		Alquilado	
		4%	6%	4%	6%	4%	6%	4%	6%
<i>Carbonos saturados</i>	2600.2	1518.8	1305.5	1994.4	2120.4	1564.9	1964.1	870.8	1409.2
<i>Carbonos aromáticos</i>	1369.9	834.4	497.7	407.4	355.1	568.5	702.9	1030.5	644.4
<i>Aromaticidad</i>	0.35	0.35	0.28	0.17	0.14	0.27	0.26	0.54	0.31
<i>Distancia Interlaminar</i>	3.77	3.87	3.84	3.75	3.65	3.83	3.77	3.88	3.76
<i>Distancia Intercadena</i>	5.34	5.23	5.27	5.20	5.14	5.26	5.20	5.26	5.19
<i>Diámetro de las agrupaciones aromáticas</i>	10.479	11.696	14.318	18.269	22.388	14.689	14.322	8.960	13.921
<i>Número Efectivo de hojas aromáticas asociadas en un agrupamiento</i>	2.782	3.021	3.728	4.873	6.134	3.838	3.794	2.307	3.700
<i>Diámetro promedio de los discos aromáticos</i>	18.884	15.735	10.797	-	8.162	12.161	8.162	-	63.235
<i>Carbonos aromáticos por molécula</i>	136.11	94.50	44.50	-	25.43	56.44	25.43	-	1526.22
<i>Carbonos por unidad aromática</i>	32.71	27.59	19.56	-	15.27	21.71	15.27	-	104.82
<i>Peso del disco aromático</i>	1012.87	732.54	384.32	-	244.19	469.29	244.19	-	9786.24
<i>Peso de la unidad laminar</i>	2935.3	2065.8	1392.3	-	1701.9	1761.17	926.5	-	31187.1

Figura 56. Aromaticidad de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV

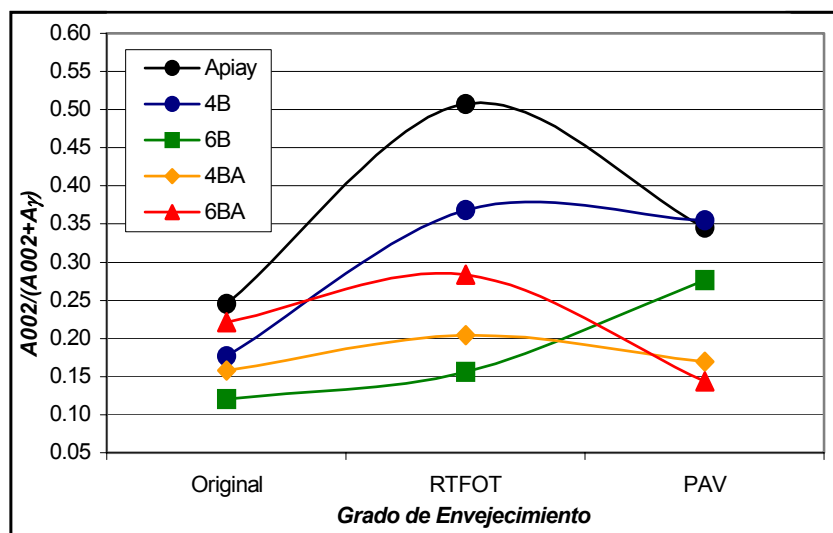
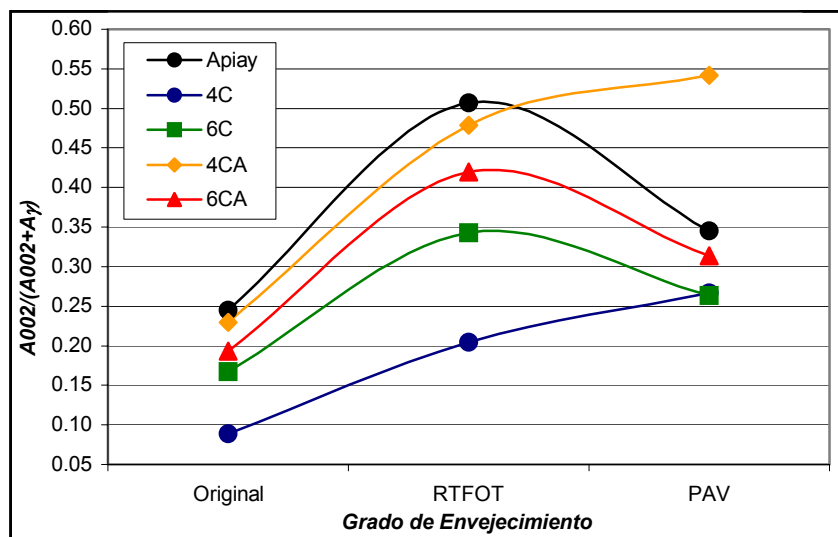


Figura 57. Aromaticidad de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV



El factor de aromaticidad es menor para los asfaltenos modificados con carbón. En los asfaltenos provenientes de los asfaltos sin envejecer y modificados con carbón B, no hay una diferencia marcada entre los que tienen carbón original y alquilado, mientras que para los que tienen carbón C, el factor de aromaticidad es mayor para los del carbón alquilado. En los asfaltos modificados RTFOT, la aromaticidad aumenta con relación a los no envejecidos pero sigue estando por debajo de la aromaticidad del asfalto Apiay sin modificar. En el envejecimiento PAV se observa que hay una disminución tanto para el

asfalto Apiay como para los asfaltos modificados, aunque con algunas excepciones como 6B, 4C, y 4CA.

En general, presentan mayor aromaticidad los asfaltenos de los asfaltos modificados con carbón C, esto es posible debido a que este carbón es de mayor solubilidad y por tanto aporta gran cantidad de estructuras aromáticas al asfalto.

Figura 58. Distancia Interlaminar (dm) de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV

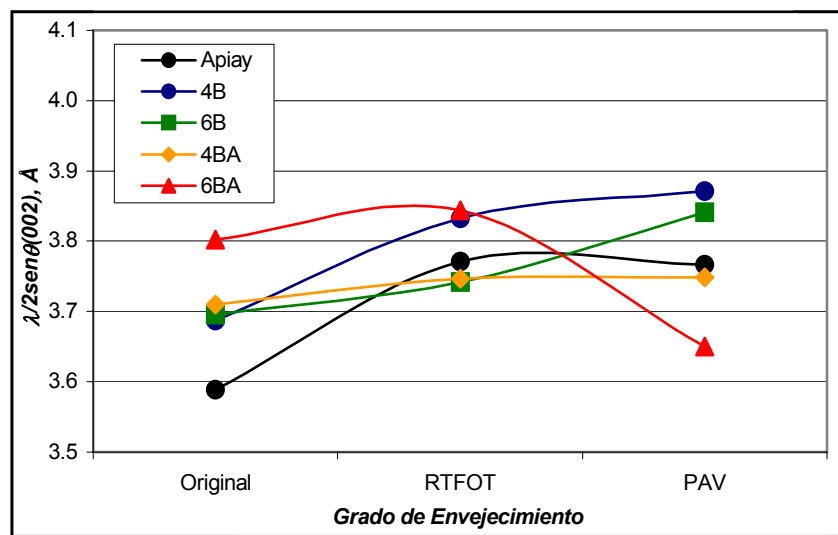
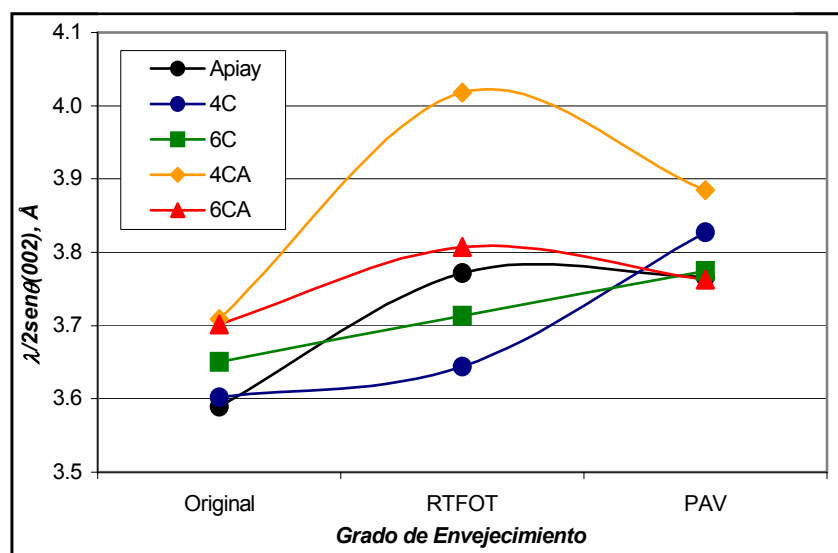


Figura 59. Distancia Interlaminar (dm) de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV



La distancia interlaminar, es la distancia que separa las hojas aromáticas del clúster. En los asfaltos modificados sin envejecer, esta distancia es mayor que en el asfalto Apiay. Lo que indica que el clúster es más abierto.

Para los asfaltos modificados con carbón B, no hay mayores cambios en este parámetro con el envejecimiento y se mantiene muy cerca de los valores del asfalto sin modificar. En cuanto a los modificados con C y envejecidos PAV se ve que no hay diferencia de este parámetro, con relación al asfalto original, mientras que para los RTFOT, los que tienen carbón alquilado tienen un mayor distancia interlaminar que el asfalto original.

Figura 60. Distancia Intercadena (d_{γ}) de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV

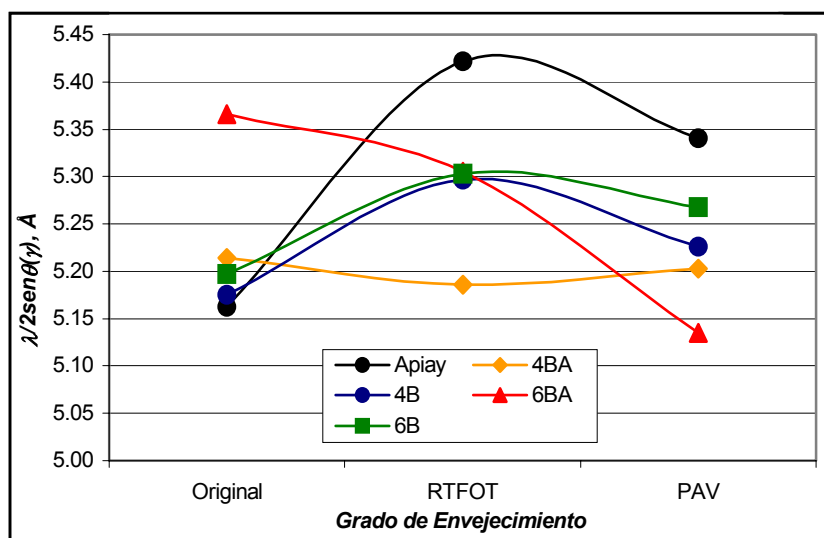
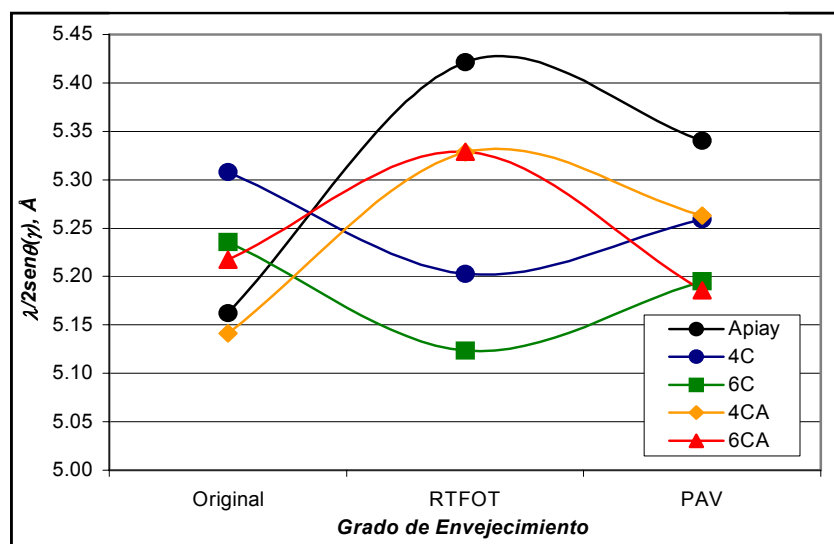


Figura 61. Distancia Intercadena (d_{γ}) de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV



Inicialmente, la adición de carbón hace que la distancia intercadena aumente, pero al envejecer los asfaltos, el cambio en este parámetro es menor que para el asfalto Apiay.

Una menor distancia indica mayor cantidad de cadenas alifáticas en los anillos aromáticos; por tanto, al envejecer los asfaltos tienen menor cantidad de cadenas asociadas a su estructura.

La adición de carbón ayuda a disminuir el proceso de envejecimiento del asfalto Apiay, ya que para los dos carbones la distancia intercadena aumenta en menor grado, y en algunos casos disminuye, con el envejecimiento. Las diferencias entre los carbones originales y alquilados no es lo suficientemente clara para determinar cual de ellos tiene mayor beneficio en este caso.

El diámetro de las agrupaciones aromáticas es mayor para los asfaltos modificados, con más laminas por agrupamiento y mayor distancia entre ellas. De igual manera que ocurre en el asfalto Apiay sin modificar, el parámetro L_c tiende a disminuir con el envejecimiento, en este caso la alquilación del carbón B, hace que este parámetro se mantenga casi constante y en el carbón C disminuye la tendencia con respecto del carbón original.

Figura 62. Diámetro de las Agrupaciones Aromáticas (L_c) de los Asfaltos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV

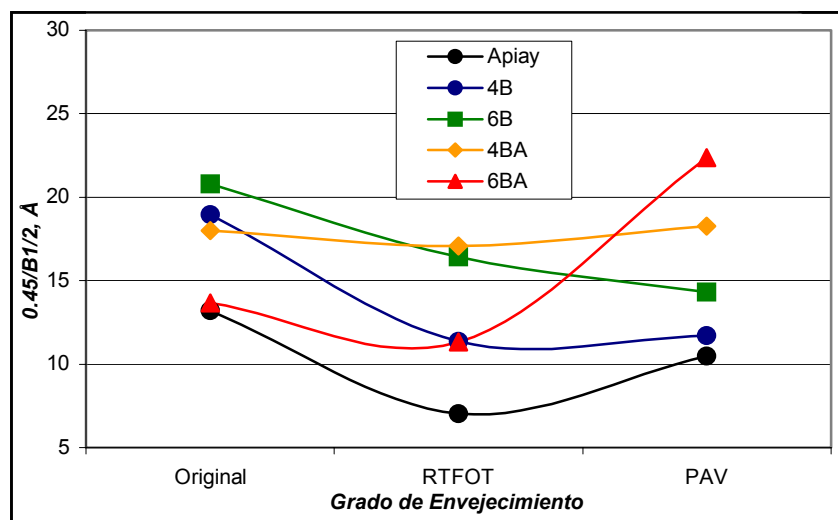
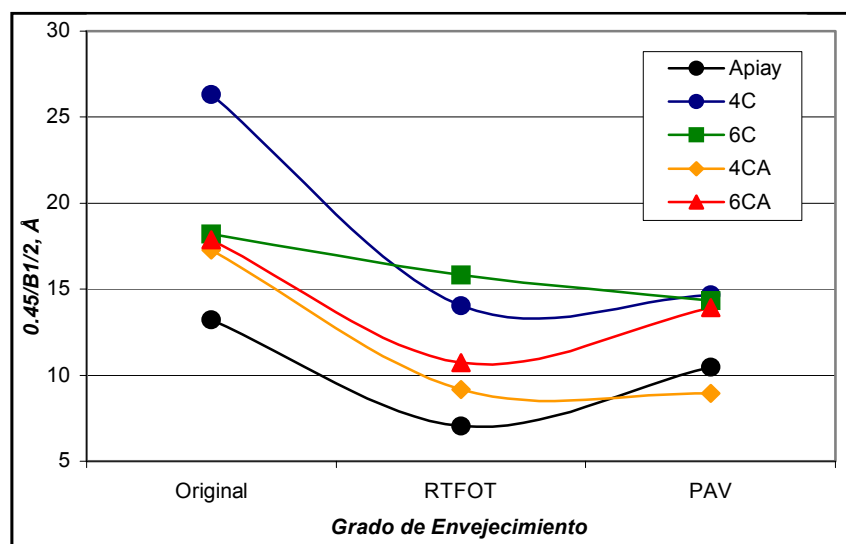


Figura 63. Diámetro de las Agrupaciones Aromáticas (Lc) de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV



De la misma forma que lo hace el diámetro de las agrupaciones aromáticas, el número de láminas por agrupamiento es mayor para los asfaltos modificados y disminuye con el envejecimiento con la misma tendencia que lo hace para el asfalto sin modificar.

Figura 64. Número de Hojas Asociadas en un Agrupamiento de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV

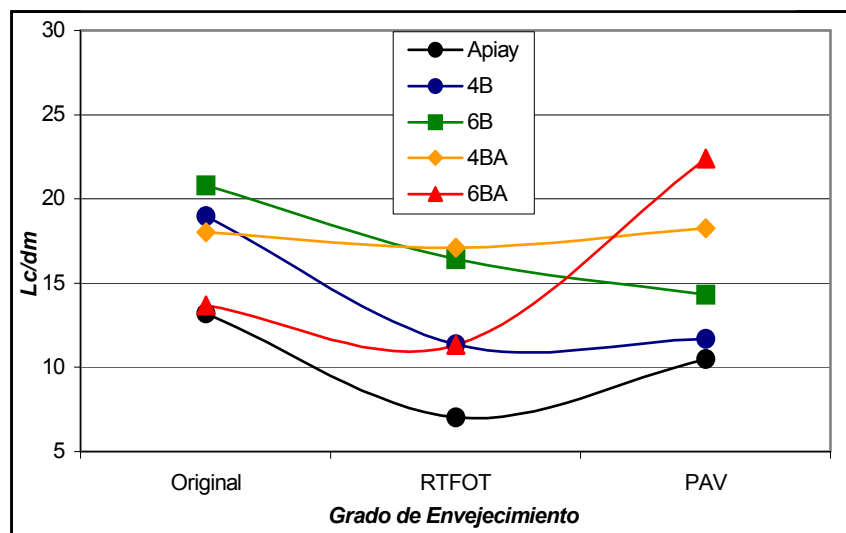
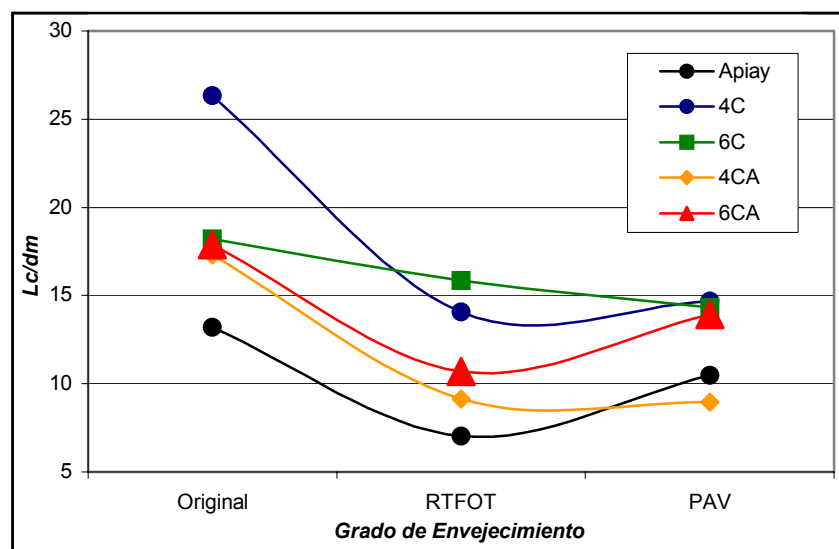
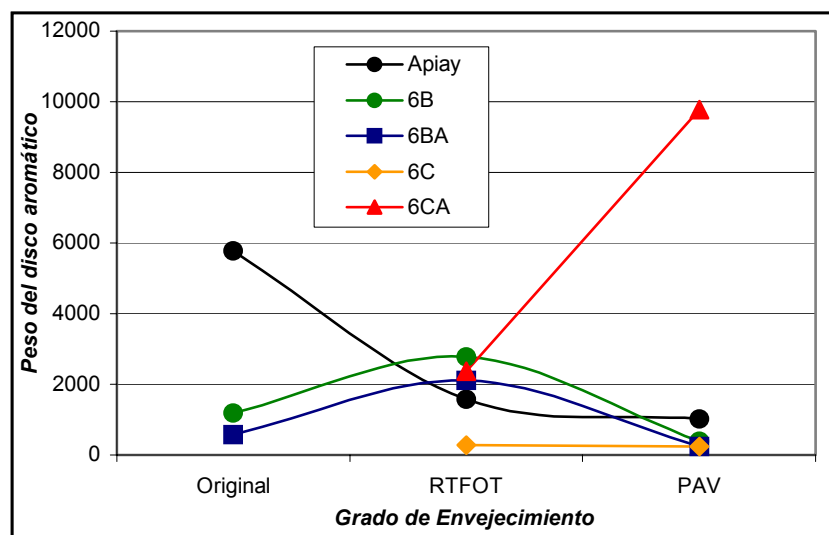


Figura 65. Número de Hojas Asociadas en un Agrupamiento de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV



El diámetro de los discos aromáticos disminuye al modificar el asfalto con carbón, así como el número de carbonos aromáticos por molécula y los carbonos por unidad aromática, lo que representa una clara disminución en el peso molecular de los asfaltenos al ser modificado el asfalto, lo cual se ve claramente en los resultados de los pesos del disco aromático (PDA) y de la unidad laminar (PULA).

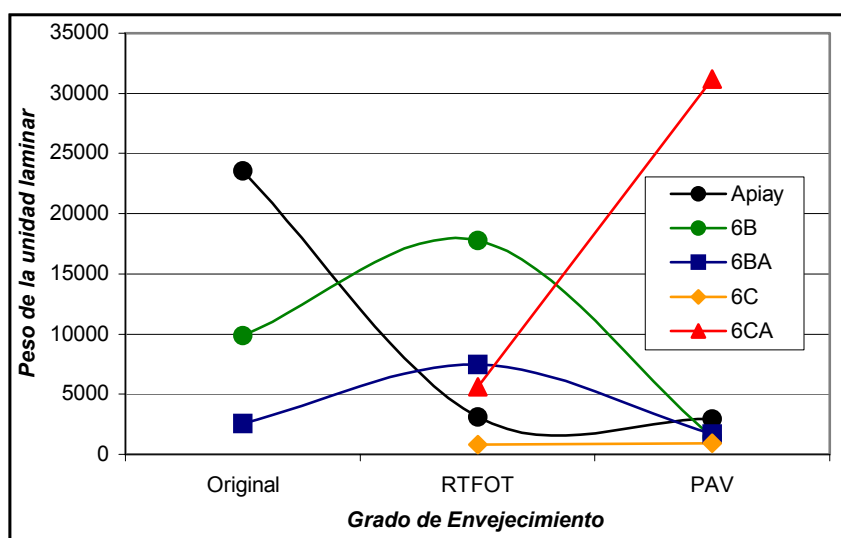
Figura 66. Peso del Disco Aromático de Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón B y C, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV



Debido a que los parámetros nombrados anteriormente se calculan a partir de las bandas 10 y 11, las cuales no aparecen en todos los difractogramas, la comparación de éstos se tendrá en cuenta solo para el 6% de los carbones, originales y alquilados, en los asfaltos sin envejecer y envejecidos RTFOT y PAV.

Los parámetros PDA y PULA para los asfaltos sin envejecer son menores en los modificados con carbón. Mientras que su cambio es muy alto para el asfalto Apiay, para los asfaltos modificados con los carbones B, BA y C se mantienen casi constantes con el envejecimiento simulado. En el caso de CA se observa un importante aumento del PDA y el PULA, lo cual se puede relacionar con alta solubilidad de éste, ya que tiende a ceder mayor cantidad de sustancias de alto peso molecular. Ver sección 3.1.2.

Figura 67. Peso de la Unidad Laminar de Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón B y C, original y alquilado, sin envejecer y envejecido RTFOT y PAV



En general, se puede observar que el proceso de envejecimiento es menos pronunciado en los asfaltos modificados, a lo largo de esta sección se ve que la estructura de dichos asfaltos es menos robusta y compacta que la del asfalto sin modificar y los parámetros estructurales de los asfaltenos se mantienen casi constantes con el envejecimiento simulado.

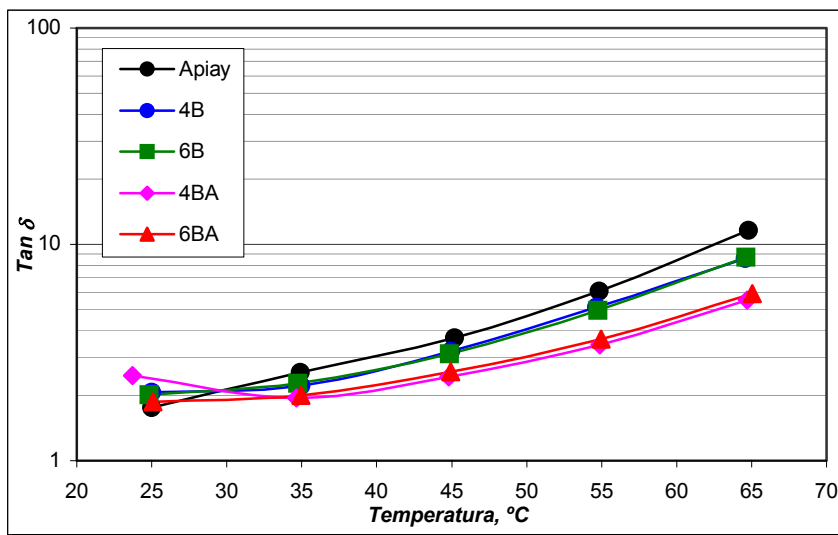
3.5. ANÁLISIS REOLÓGICO DE LOS ASFALTOS MODIFICADOS CON CARBÓN B Y C ORIGINAL Y ALQUILADO

Para el estudio reológico de los asfaltos se hizo inicialmente un barrido de deformación para conocer la zona viscoelástica lineal de cada muestra y poder determinar así cual es la deformación apropiada para hacer los barridos de Frecuencia-Temperatura con los cuales se construyen las curvas maestras. Los asfaltos tienen una zona donde la deformación aplicada no tiene influencia sobre el valor del módulo medido; se toma como zona viscoelástica lineal, aquella donde el módulo no cambia más del 10% del valor inicial.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se tomó una deformación de 7% para los asfaltos originales (sin envejecer), 4% para los asfaltos envejecidos RTFOT y 2% para los asfaltos PAV. Los datos obtenidos se encuentran en el Anexo D, así como los datos de las curvas maestras.

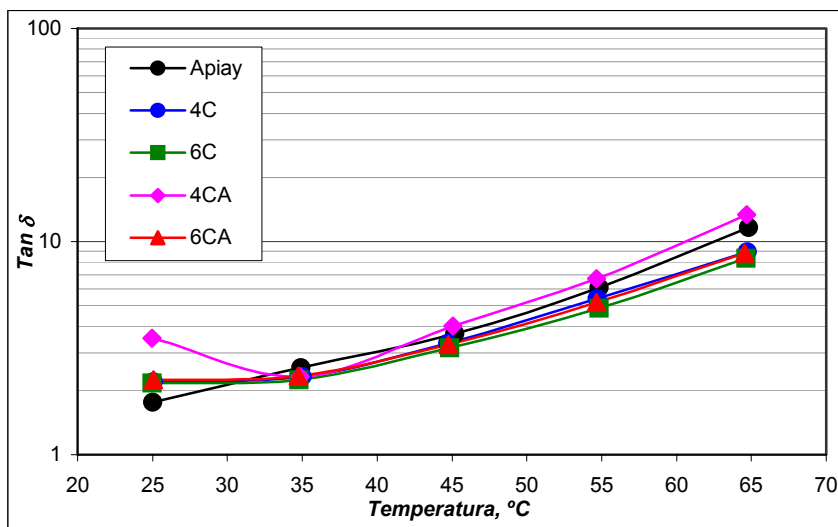
Con los datos reológicos es posible determinar el factor de disipación de la energía, llamado tangente delta ($\tan \delta$), el cual mide la relación entre la energía disipada y la energía acumulada por ciclo de carga (G''/G'). Los datos obtenidos en los barridos de Frecuencia-Temperatura para una frecuencia de 10 rad/s para las muestras de los asfaltos sin envejecer, envejecidos RTFOT y PAV, y se presentan a continuación.

Figura 68. $\tan \delta$ vs Temperatura para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, sin Envejecer



El factor $\tan \delta$ para los asfaltos sin envejecer es menor para los modificados con carbón que para el asfalto Apiay a temperaturas mayores a los 35°C, lo cual indica que éstos tienen una mejor resistencia a la deformación permanente a dichas condiciones.

Figura 69. $\tan \delta$ vs Temperatura para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, sin Envejecer



De la misma forma que se ha visto a través del trabajo, los asfaltos modificados con el carbón B tienen mejores características de deformación que los modificados con carbón C. En el caso del carbón B se ve claramente que la reacción de alquilación mejora dichas propiedades y hace al asfalto más resistente a la deformación a alta temperatura. La alquilación de carbón C, por otro lado, tiende a hacer que el asfalto sea más blando y con mayor fluidez.

Figura 70. $\tan \delta$ vs Temperatura para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, Envejecidos RTFOT

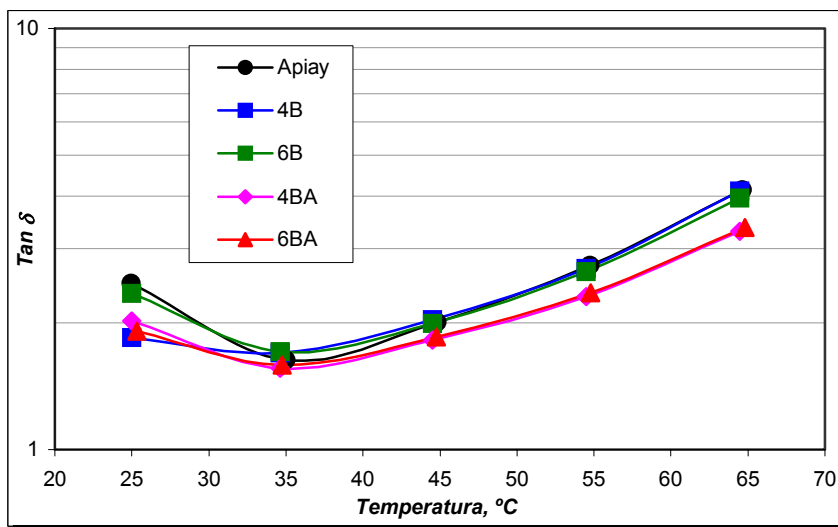
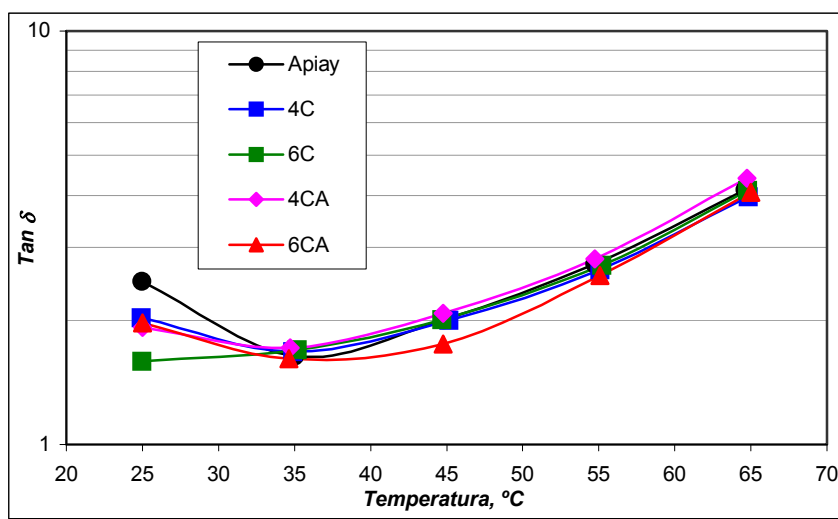
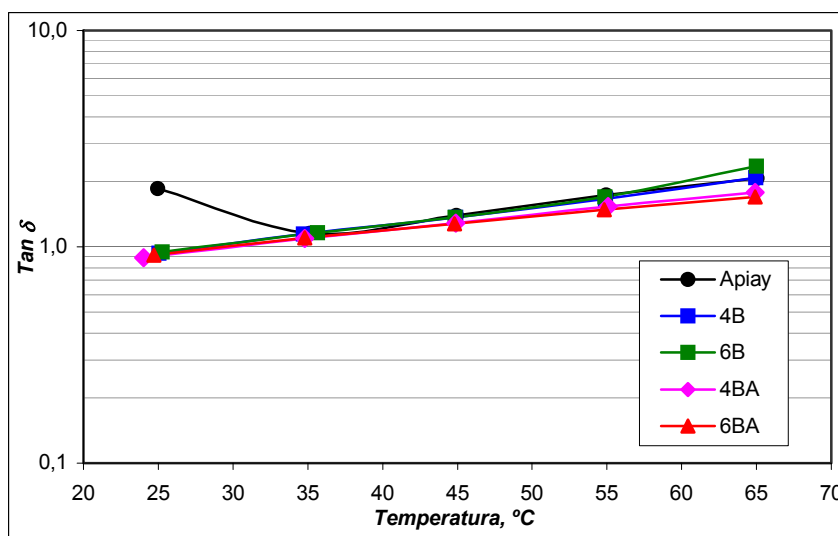


Figura 71. $\tan \delta$ vs Temperatura para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, Envejecidos RTFOT



Cuando los asfaltos se envejecen mediante el método RTFOT no se ve gran diferencia entre el asfalto Apiay y los asfaltos modificados, solo en el caso del carbón B es posible notar que los modificados con carbón alquilado tienen mejores características de deformación permanente.

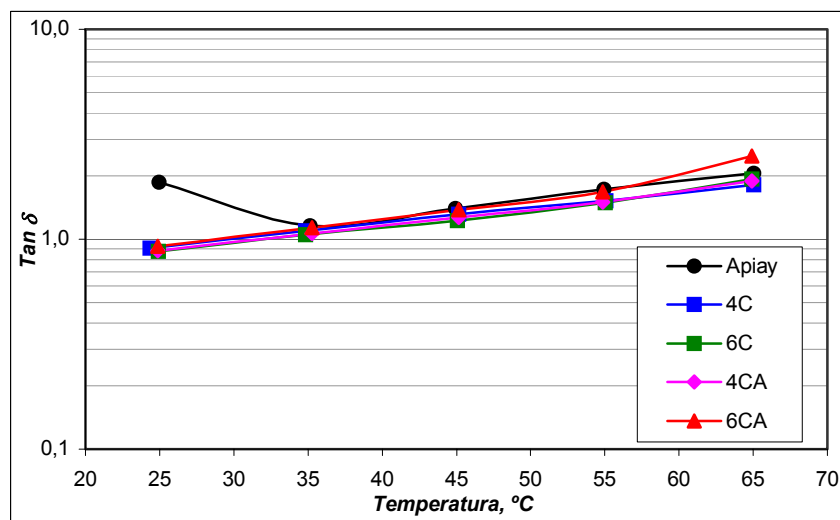
Figura 72. $\tan \delta$ vs Temperatura para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, Envejecidos PAV



La mayor preocupación es que cuando los asfaltos envejecen en servicio tiendan a perder elasticidad por causa del endurecimiento y presentes fisuramiento por fatiga. El factor de disipación para los asfaltos envejecidos PAV muestra que a medida que avanza el

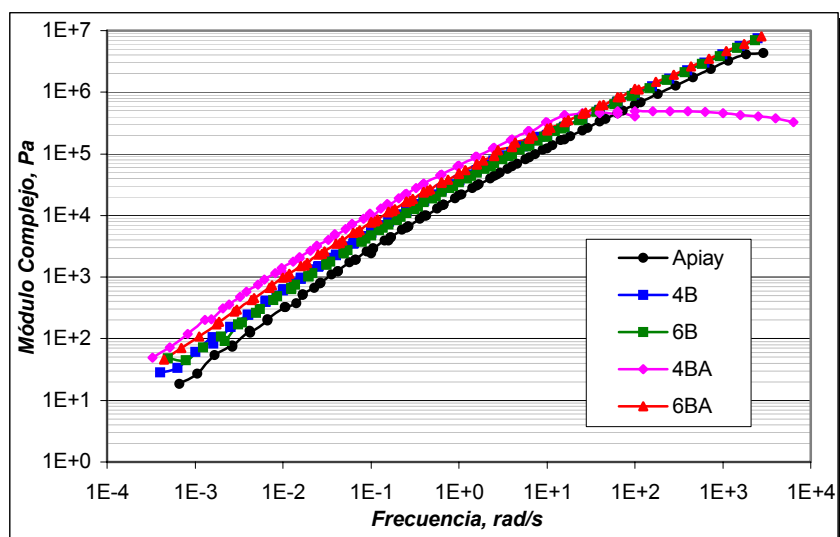
proceso de envejecimiento los asfaltos modificados no presentan mayor rigidez que el asfalto base, lo cual indica que se disminuye este proceso, ya que el aumento en este parámetro es menor que para el asfalto Apiay.

Figura 73. $\tan \delta$ vs Temperatura para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, Envejecidos PAV



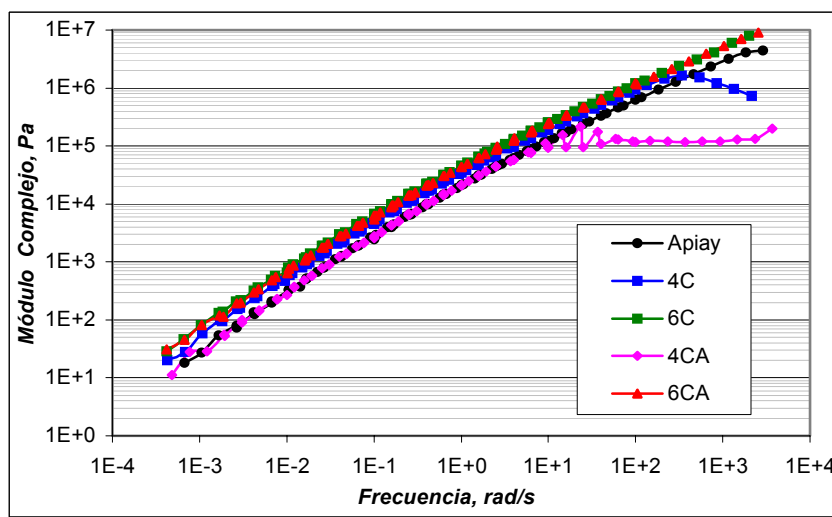
Los asfaltos modificados tienen mejores características de deformación que el asfalto Apiay. Inicialmente es posible determinar que la alquilación de los carbones favorece estas características, pero a medida que avanza el proceso de envejecimiento no hay una influencia marcada del tipo, porcentaje o grado de alquilación del carbón.

Figura 74. Curva Maestra del Módulo Complejo (G^*) para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, sin Envejecer



Como se había nombrado anteriormente, con los datos de los barridos frecuencia-temperatura, se construyen las curvas maestras, empleando el principio de superposición tiempo-temperatura. A continuación se encuentran las figuras que contienen las curvas maestras del módulo complejo, G^* , a una temperatura de referencia de 35°C.

Figura 75. Curva Maestra del Módulo Complejo (G^*) para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, sin Envejecer



El módulo complejo de los asfaltos modificados con carbón es mayor que el del asfalto Apiay. El carbón B alquilado hace que el asfalto sea más rígido que el carbón B original, mientras que para el carbón C no hay una diferencia entre el original y el alquilado, a excepción del 4CA, para el cual se ve claramente una disminución de la consistencia. Los asfaltos modificados con el carbón BA son los de mayor módulo complejo y por tanto los que tiene mayor rigidez.

Figura 76. Curva Maestra del Módulo Complejo (G^*) para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, Envejecidos RTFOT

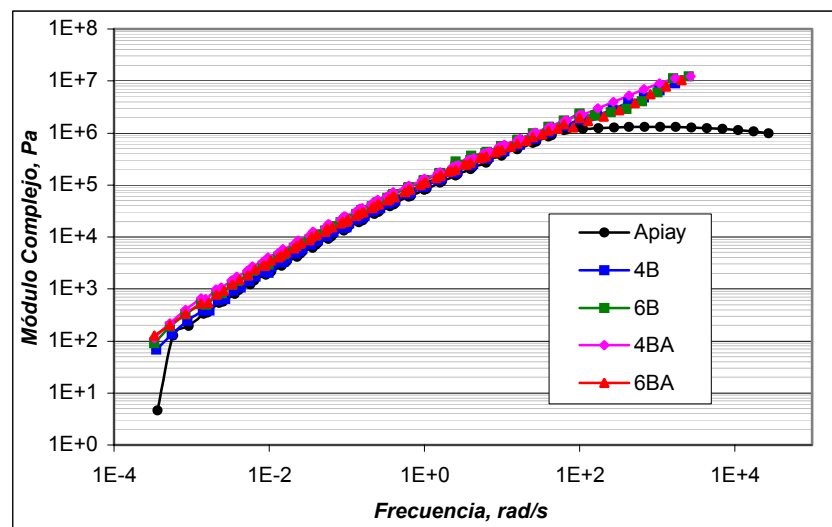
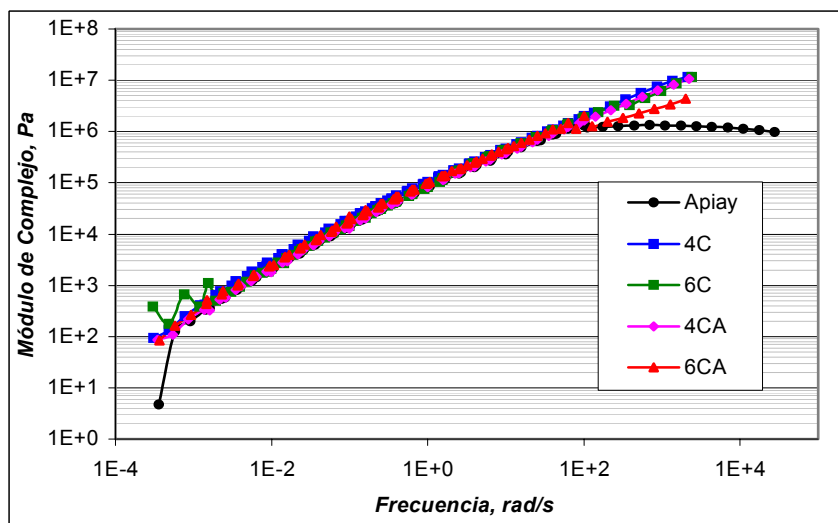


Figura 77. Curva Maestra del Módulo Complejo (G^*) para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, Envejecidos RTFOT



En los asfaltos envejecidos RTFOT no hay diferencia visible entre los valores del módulo de los asfaltos modificados y el asfalto Apiay. Este comportamiento se ve nuevamente en los asfaltos envejecidos PAV. En todos los casos el asfalto Apiay es de menor rigidez que los asfaltos modificados.

Figura 78. Curva Maestra del Módulo Complejo (G^*) para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, Envejecidos PAV

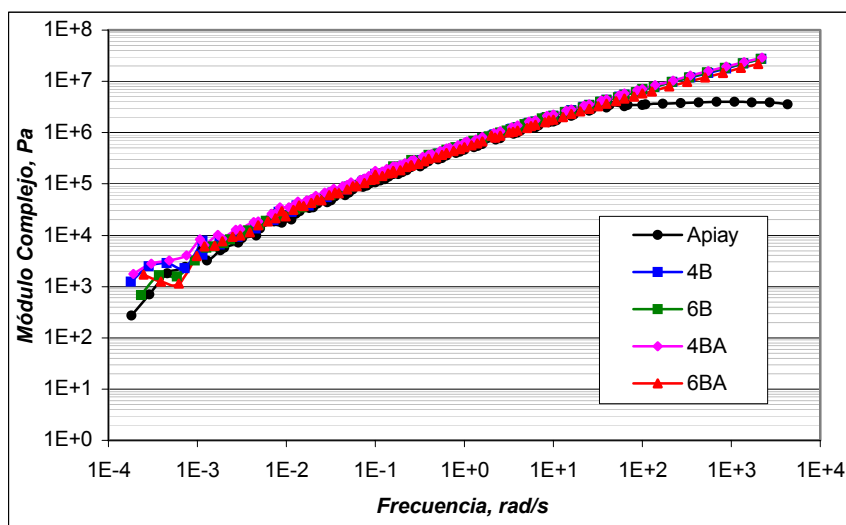
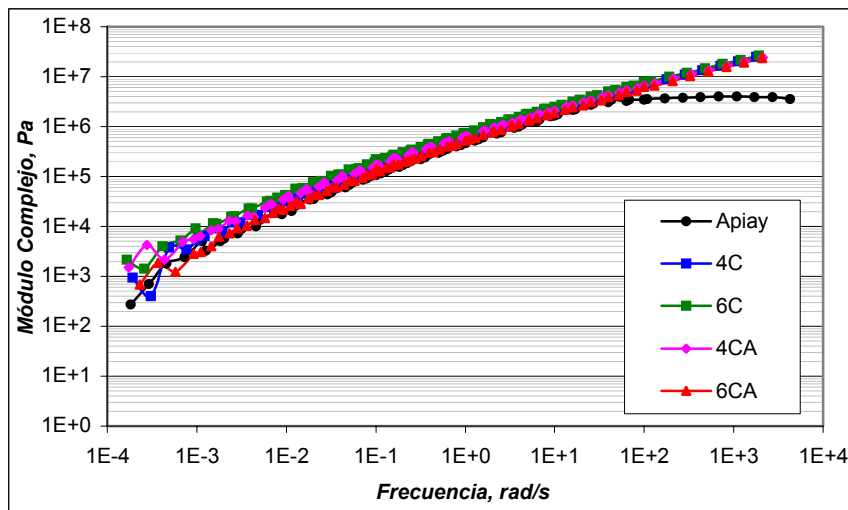


Figura 79. Curva Maestra del Módulo Complejo (G^*) para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, Envejecidos PAV



Los módulos disminuyen en menor grado para los asfaltos modificados con carbón B y BA, indicando que la adición de éstos hace más resistente al asfalto Apiay a la deformación permanente por causa de las altas temperaturas, siendo el de mayor resistencia el asfalto modificado con carbón B alquilado. Este asfalto tiene mayor contenido de asfaltenos que el modificado con carbón original y con el carbón C, original y alquilado.

En las Figuras 80 y 81 se encuentran relacionadas las curvas maestras para el módulo complejo de los asfaltos modificados, donde se ve como el envejecimiento de éstos se refleja en el aumento del módulo, los grupos de curvas indican cada uno de los estados de envejecimiento de los asfaltos.

Figura 80. Curvas Maestras del Módulo Complejo (G^*) para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecidos RTFOT y PAV

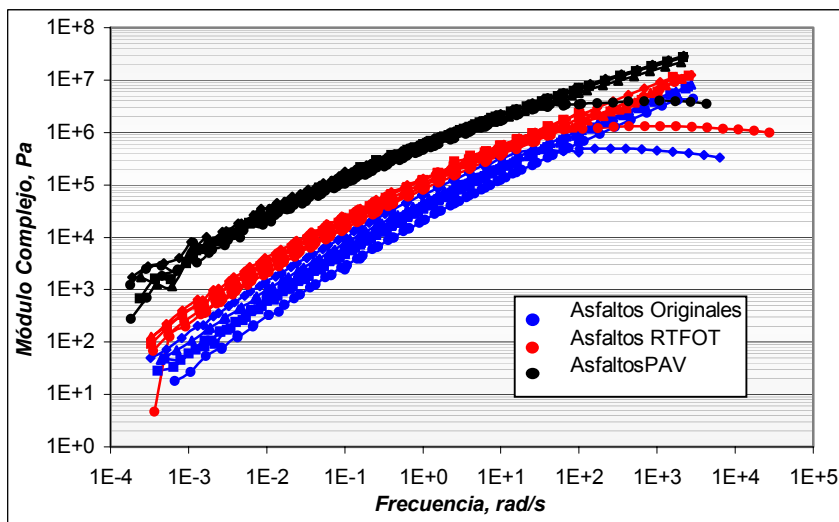
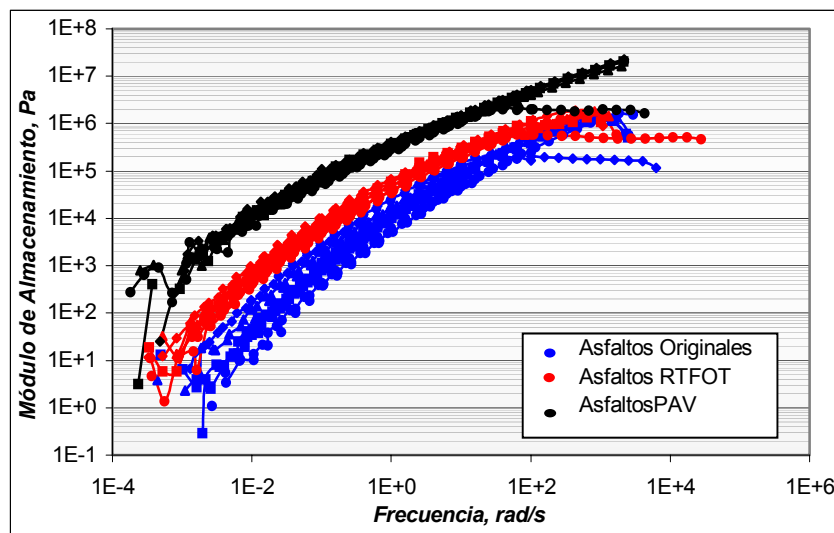


Figura 81. Curvas Maestras del Módulo Complejo (G^*) para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, sin Envejecer y Envejecidos RTFOT y PAV



Para los dos tipos de carbón se ve que los mayores cambios en el módulo complejo se dan cuando éstos se someten al envejecimiento simulado a presión; dicho aumento es debido principalmente al módulo de almacenamiento. Inicialmente los asfaltos tienen un mayor aporte al módulo complejo de la parte viscosa (G''), pero cuando envejecen, este aporte disminuye y aumenta considerablemente el aporte de la componente de almacenamiento (G'). Lo cual se refleja en la pérdida de fluidez y aumento de la dureza y rigidez de los asfaltos con el proceso de envejecimiento.

Otra forma de analizar los datos obtenidos es mediante los diagramas Cole-Cole, en los cuales se grafican las componentes elástica ($\eta' = G'/\omega$) y viscosa ($\eta'' = G''/\omega$) de la viscosidad. En este diagrama los puntos forman un arco que tiene su centro debajo de la abscisa. En las figuras 82 a 87 se encuentran los diagramas Cole-Cole para los asfaltos modificados con carbón sin envejecer y envejecidos en película delgada y a presión. Los datos graficados y representados por una curva de ajuste son los obtenidos al hacer los cálculos para las curvas maestras.¹⁵

La forma de las curvas se ve afectada por la adición de carbón, los asfaltos modificados tienen una curva más abierta que el asfalto base, esta alteración está relacionada con los cambios en la estructura coloidal, la cual pasa de un tipo cercano al estado sol a un estado más cercano al gel, lo que se refleja en un aumento de la dureza de los asfaltos. Cuanto más cerrada es la curva, mayor es la tendencia del material a relajar los esfuerzos, por esta razón si ésta se abre significa que el material tiene una estructura tipo gel y se comporta como un sólido elástico teniendo mejores características de deformación permanente.

Tanto en los asfaltos sin envejecer como en los envejecidos RTFOT y PAV, se ve nuevamente la tendencia presentada por los carbones; ya que para B la alquilación representa un aumento en la dureza y rigidez del asfalto modificado y para el C la

alquilación hace que el asfalto modificado sea más fluido que el que contiene carbón original. El carbón que aporta mayor resistencia al ahuellamiento es por tanto el B alquilado.

Figura 82. Diagrama Cole-Cole para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, sin Envejecer

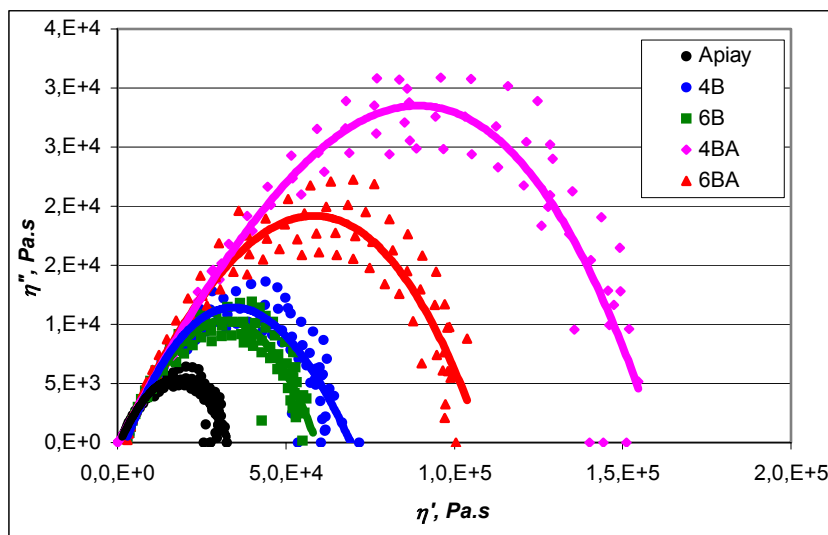


Figura 83. Diagrama Cole-Cole para los Asfaltos modificados con de Carbón C, Original y Alquilado, sin Envejecer

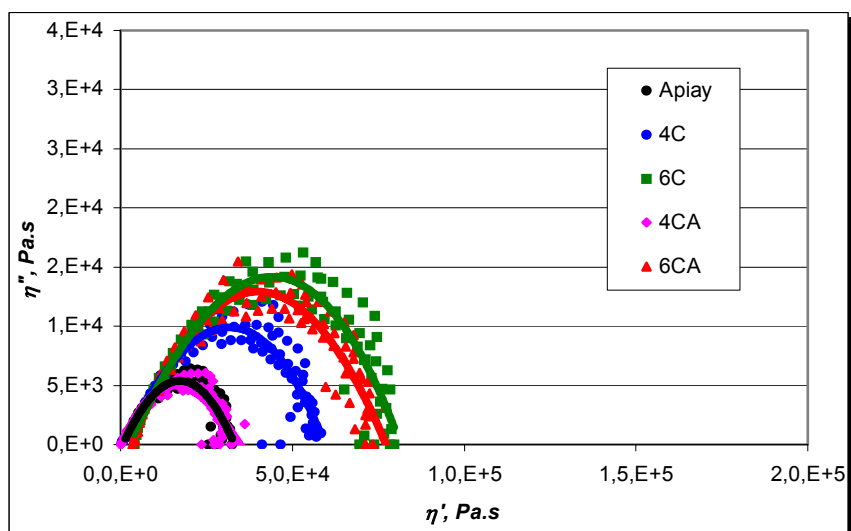
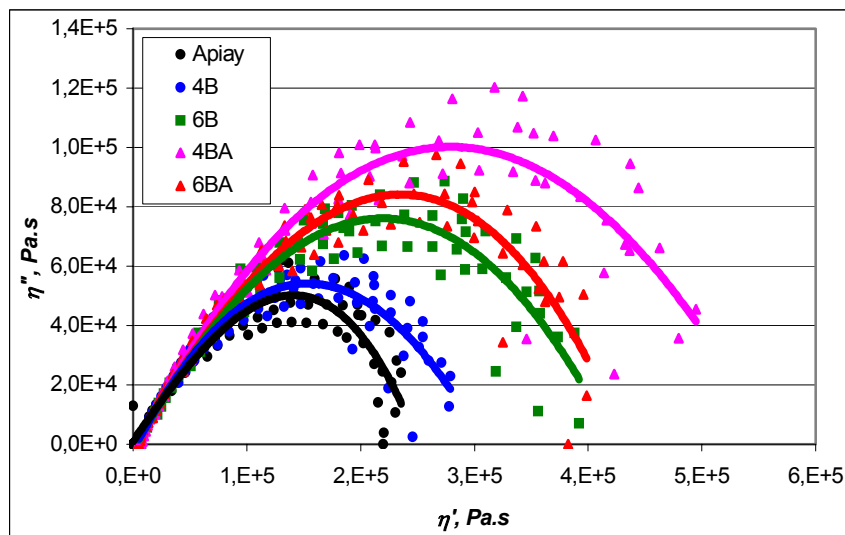


Figura 84. Diagrama Cole-Cole para los Asfaltos modificados con Carbón B, Original y Alquilado, Envejecidos RTFOT



Para los dos tipos de carbón, los mayores cambios en el módulo complejo se dan cuando éstos se someten al envejecimiento simulado a presión; dicho aumento es debido principalmente al módulo de almacenamiento. Los asfaltos no envejecidos tienen un mayor aporte al módulo complejo de la parte viscosa (G''), pero cuando envejecen, este aporte disminuye y aumenta considerablemente el aporte de la componente de almacenamiento (G'). Lo cual se refleja en la pérdida de fluidez y aumento de la dureza de los asfaltos con el proceso de envejecimiento.

Figura 85. Diagrama Cole-Cole para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, Envejecidos RTFOT

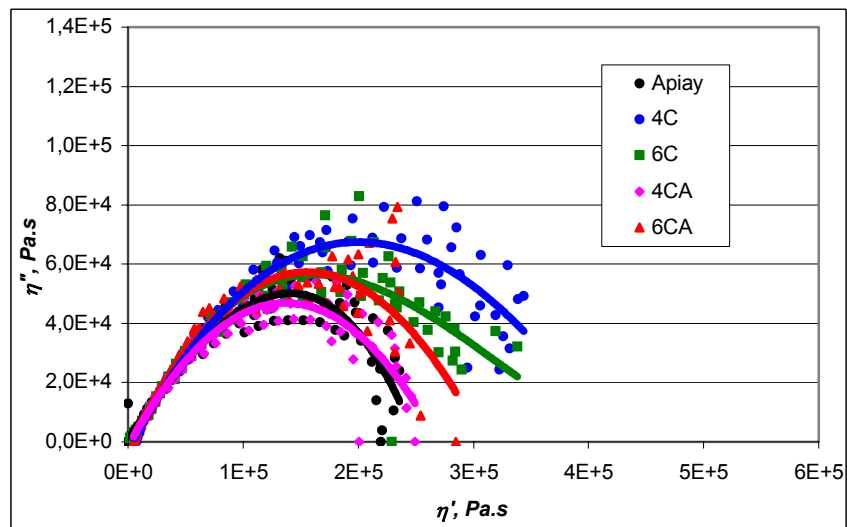


Figura 86. Diagrama Cole-Cole para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, Envejecidos PAV

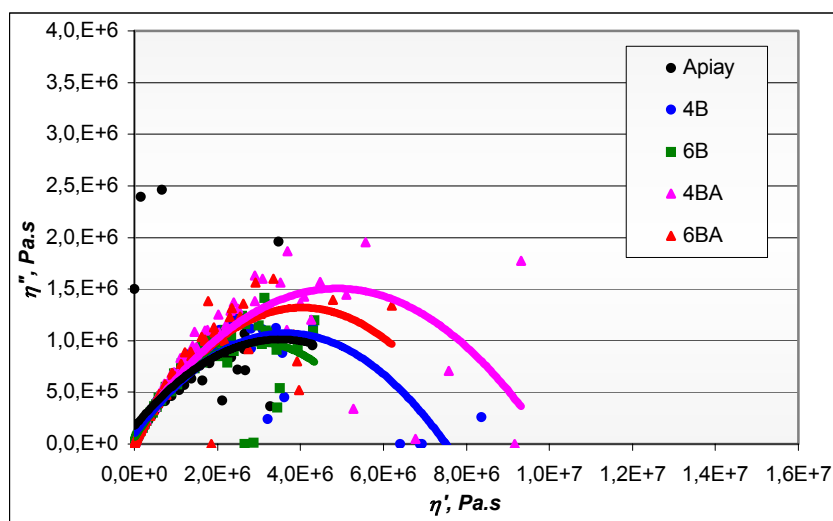
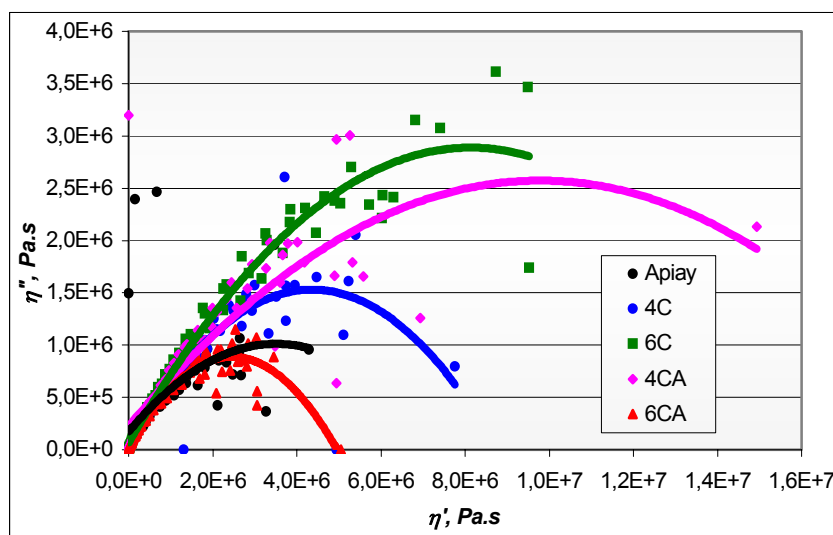


Figura 87. Diagrama Cole-Cole para los Asfaltos modificados con Carbón C, Original y Alquilado, Envejecidos PAV



Con el envejecimiento simulado es posible notar que las curvas correspondientes se hacen cada vez más amplias, reflejando los cambios estructurales sufridos por los asfaltos en estudio. Cuando los asfaltos envejecen, su estructura es más compacta y por tanto la relajación de esfuerzos disminuye a causa del endurecimiento.

Para poder determinar con mayor certeza los efectos causados por la adición de carbón a las propiedades reológicas del asfalto se presentan los resultados obtenidos al calcular el índice de envejecimiento y la susceptibilidad térmica.

El índice de envejecimiento se calcula como el cambio en una propiedad reológica del asfalto luego del envejecimiento simulado RTFOT:³⁵

$$IE = \frac{G^*_{RTFOT}}{G^*_{sin\ envejecer}}$$

y la susceptibilidad térmica con base en el módulo complejo, se calcula así:

$$GTS^* = \frac{\log \log G^*_1 - \log \log G^*_2}{\log T_2 - \log T_1}$$

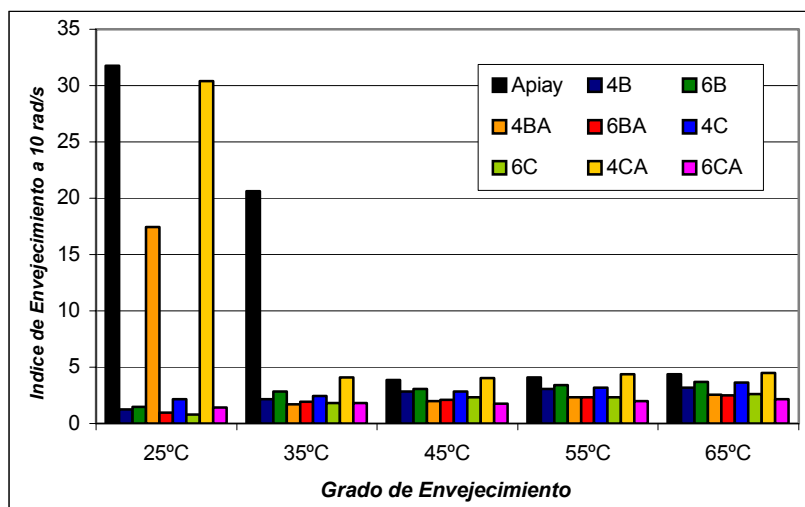
donde, G^* es el módulo complejo a las temperaturas de estudio y T es la temperatura en Kelvin.³⁵

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 43 y en la Figura 88 los asfaltos modificados tienen un menor IE que el asfalto Apiay, principalmente a baja temperatura (25 y 35°C). A temperaturas superiores a los 45°C, los índices son muy similares entre los carbones originales, mientras que la reacción de alquilación favorece en mayor grado al carbón B. Los resultados sugieren disminución del proceso de envejecimiento de los asfaltos por acción de los carbones empleados a excepción del carbón C alquilado, el cual ha venido presentado dicho comportamiento.

Tabla 43. Índice de Envejecimiento a 10 rad/s para los Asfaltos Modificados con 4 y 6% de Carbón B y C Original y Alquilado a Diferente Temperatura

Índice de Envejecimiento a 10 rad/s					
Muestra	25°C	35°C	45°C	55°C	65°C
Apiay	31,75	20,60	3,85	4,07	4,35
4B	1,24	2,13	2,82	3,05	3,17
6B	1,50	2,83	3,07	3,44	3,68
4BA	17,43	1,70	1,99	2,34	2,58
6BA	0,99	1,93	2,13	2,30	2,50
4C	2,18	2,42	2,82	3,21	3,62
6C	0,81	1,83	2,32	2,33	2,59
4CA	30,41	4,08	4,03	4,37	4,51
6CA	1,41	1,82	1,75	1,98	2,16

Figura 88. Índice de Envejecimiento a 10 rad/s para los Asfaltos Modificados con 4 y 6% de Carbón B y C Original y Alquilado a Diferente Temperatura



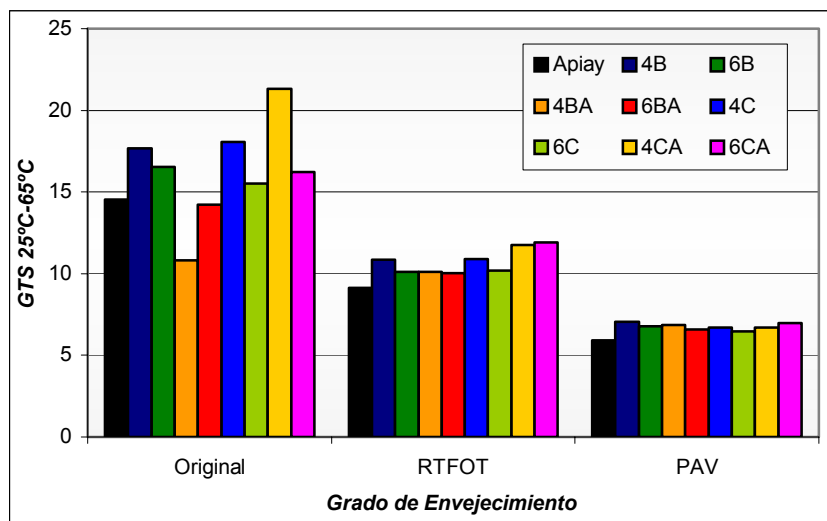
La susceptibilidad térmica de los asfaltos modificados es mayor que la del asfalto Apiay, a excepción del carbón B alquilado, a medida que los asfaltos envejecen, esta susceptibilidad disminuye y es casi igual a la del asfalto base, debido principalmente al endurecimiento ocurrido.

El hecho de que las propiedades reológicas de los asfaltos modificados cambien tanto al variar la temperatura, se basa en la presencia de las partículas de carbón, las cuales probablemente aumentan la fricción interlaminar del fluido a baja temperatura y la disminuyen a alta temperatura, pronunciando los cambios en viscosidad y módulos dinámicos del material.

Tabla 44. Influencia del Envejecimiento en la susceptibilidad térmica de los Asfaltos Modificados con 4 y 6% de Carbón B y C Original y Alquilado

<i>GTS 25 a 65°C</i>			
<i>Muestra Original RTFOT PAV</i>			
Apiay	14,55	9,14	5,91
4B	17,68	10,86	7,04
6B	16,52	10,10	6,77
4BA	10,80	10,11	6,85
6BA	14,22	10,03	6,59
4C	18,08	10,91	6,69
6C	15,51	10,20	6,46
4CA	21,30	11,74	6,69
6CA	16,20	11,92	6,99

Figura 89. Influencia del Envejecimiento en la susceptibilidad térmica de los Asfaltos Modificados con 4 y 6% de Carbón B y C Original y Alquilado



3.5.1. Cálculo del Grado de Desempeño de los Asfaltos Modificados con 4 y 6% de Carbón B y C Original y Alquilado

Para calcular el grado de desempeño se empleó la normativa SHRP⁶, la cual establece los parámetros que ayudan a determinar el rango de temperatura en el cual el asfalto estudiado se desempeña sin problemas de ahuellamiento o fisuramiento por fatiga. Para determinar dichas temperaturas, es necesario calcular el factor de ahuellamiento de los asfaltos y otros parámetros calculados mediante la flexión de una barra de asfalto envejecido en PAV, en el equipo BBR (Bending Beam Rheometer).

El factor de ahuellamiento se calcula como la relación entre el módulo complejo y el seno del ángulo de fase, $G^*/\sin\delta$. Para minimizar el ahuellamiento, el módulo debe ser alto y el ángulo de fase mínimo, así mismo la relación $G^*/\sin\delta$ debe tener un valor alto.

Según la normativa SHRP, el factor de ahuellamiento debe ser mayor a 1kPa para los asfaltos sin envejecer y mayor a 2.2kPa para los asfaltos RTFOT.

A continuación se presentan las figuras con los datos del factor de ahuellamiento calculados para los asfaltos modificados con carbón.

El factor de ahuellamiento disminuye con la temperatura debido a la disminución de la componente elástica del módulo (aumento de la fluidez del asfalto). Como se ha visto anteriormente los asfaltos modificados con carbón tienen mayor resistencia al ahuellamiento que el asfalto Apiay sin modificar. Nuevamente se ve que la reacción de alquilación del carbón B favorece las propiedades del asfalto y aumenta su resistencia a la deformación causada por las altas temperaturas, mientras que para el carbón C dicha modificación disminuye estas características.

Figura 90. Factor de ahuellamiento del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B Original y Alquidado, sin envejecer

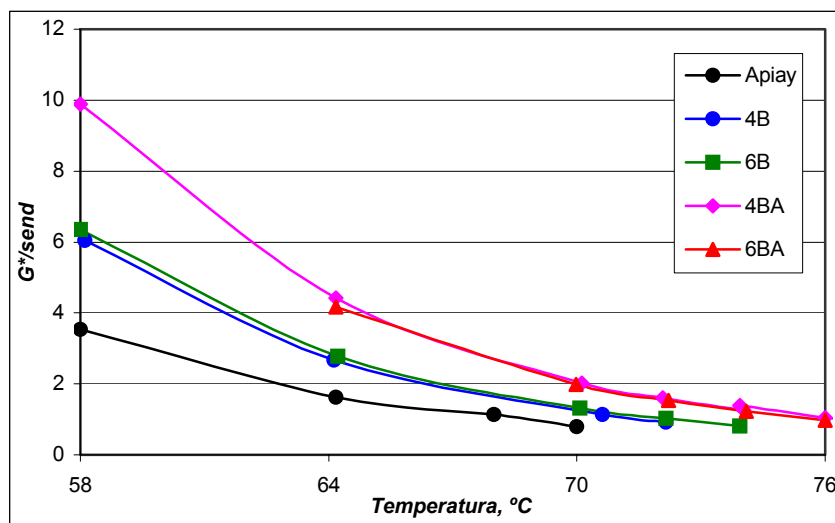
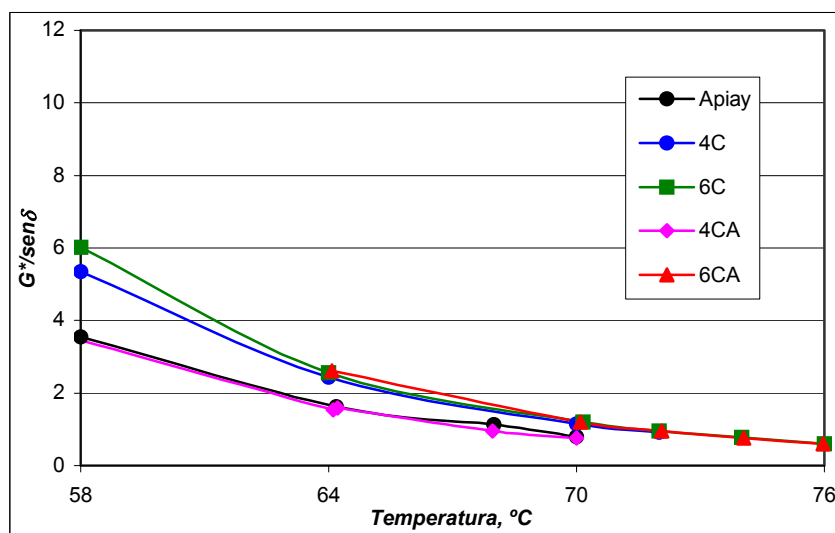


Figura 91. Factor de ahuellamiento del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C Original y Alquidado, sin envejecer



El módulo complejo aumenta con el envejecimiento RTFOT. A medida que el asfalto envejece, se endurece y por esta razón aumentan los módulos. El que muestra mayores cambios con el envejecimiento es el módulo elástico (G'), el cual se hace cada vez mayor e indica menor tendencia de los asfaltos a deformarse debido al endurecimiento.

A alta temperatura el envejecimiento del asfalto no representa problemas físicos o estructurales, los efectos negativos del endurecimiento y rigidización del asfalto son importantes para el desempeño de éste a bajas temperaturas ya que puede presentar

fallas por fisuramiento. Por tal motivo las medidas de los módulos dinámicos para los asfaltos envejecidos PAV no tienen relevancia a alta temperatura y solo se hacen para determinar la pérdida de elasticidad a baja temperatura y poder así predecir el fisuramiento estructural por fatiga.

Figura 92. Factor de ahuellamiento del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B Original y Alquilado, envejecido RTFOT

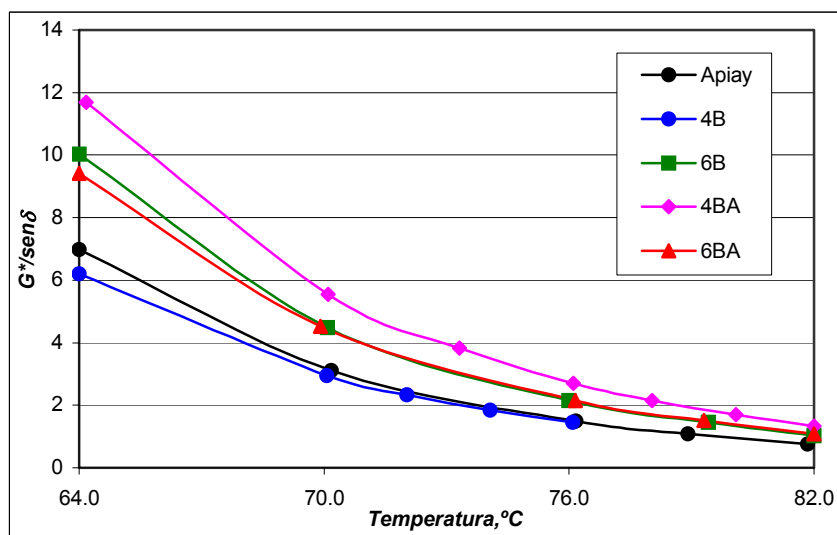


Figura 93. Factor de ahuellamiento del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C Original y Alquilado, envejecido RTFOT

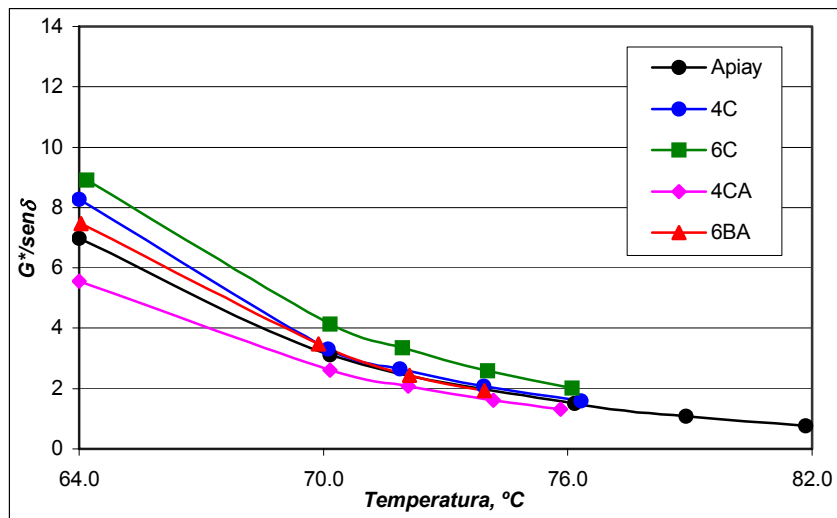


Figura 94. Factor de Fisuramiento por Fatiga del Asfalto Apiay Modificado con Carbón B Original y Alquilado, envejecido PAV

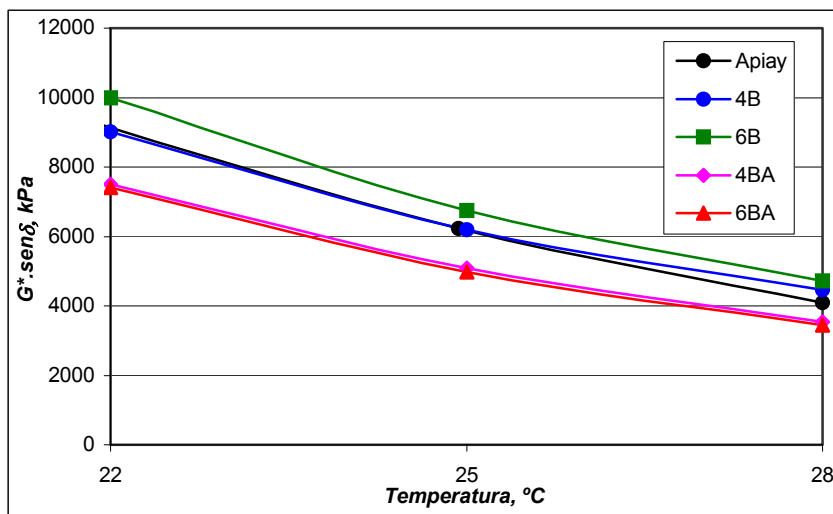
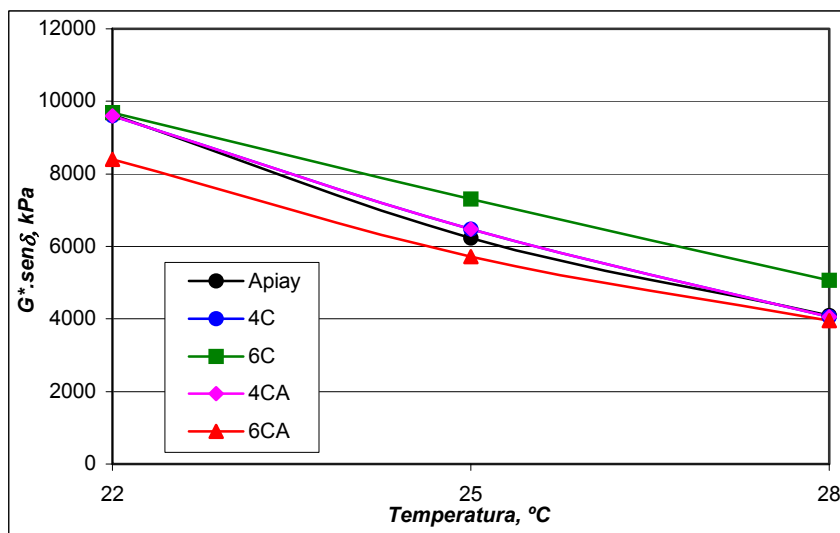


Figura 95. Factor de Fisuramiento por Fatiga del Asfalto Apiay Modificado con Carbón C Original y Alquilado, envejecido PAV



Según la formativa SHRP el factor $G^*sen\delta$ no debe ser mayor a 5000 kPa. Este factor representa la energía disipada por ciclo de carga a deformación constante; manteniendo este valor bajo se limita la rigidez del asfalto y se reduce el fisuramiento por fatiga.

Con la disminución de la temperatura y el endurecimiento del asfalto por acción del envejecimiento simulado, aumenta el módulo complejo, G^* . Los asfaltos con carbón B original tienden a ser más rígidos que el asfalto sin modificar, pero cuando éste se alquila es posible observar que el valor de G^* disminuye, de esta forma, los asfaltos modificados

con este carbón tienen menor rigidez a estas temperaturas, cuando son sometidos al envejecimiento.

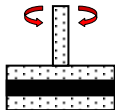
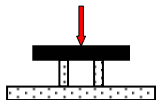
Para el caso del carbón C se presenta el mismo comportamiento; la diferencia se encuentra en que este carbón presenta una mayor rigidez que el carbón B.

Finalmente se presenta el cálculo del Grado de Desempeño del Asfalto, el cual tiene en cuenta varios parámetros de evaluación como el factor de ahuellamiento para los asfaltos originales ($G^*/\sin\delta \geq 1$ kPa) y envejecidos RTFOT ($G^*/\sin\delta \geq 2.2$ kPa), el fisuramiento por fatiga ($G^*\sin\delta \leq 5000$ kPa) para los envejecidos PAV y el parámetro de rigidez ($s \leq 300$ Mpa) y el valor "m" ($m \geq 0.3$) del reómetro de flexión de viga para los asfaltos PAV.

La temperatura máxima de desempeño del asfalto, que corresponde a la temperatura a la cual es posible la presencia de roderas y ahuellamiento por efecto de ablandamiento de la capa asfáltica, aumenta por la adición de carbón y es mayor para los carbones alquilados. Como se había visto en los resultados anteriores el carbón que tiene mayor efecto en la resistencia al ahuellamiento del asfalto Apiay es el carbón B alquilado.

El propósito inicial del estudio es mejorar la resistencia a la deformación permanente del asfalto causada por las altas temperaturas de servicio, lo cual se ha cumplido a cabalidad hasta el momento y ha arrojado resultados positivos. Por otro lado se observa que la adición de los carbones empleados no afecta el desempeño del asfalto a bajas temperaturas, de manera que no es relevante este tipo de modificación si se requiere mejorar las condiciones de un asfalto a temperaturas de servicio bajas.

Tabla 45. Cálculo del Grado de Desempeño del Asfalto Apiay Modificado con los Carbones B y C Originales y Alquilados

MUESTRA	Reómetro de Corte Dinámico (DSR)						Reómetro de Flexión de viga (BBR)		
									
	Original		RTFO		PAV		PAV		
	$T, ^\circ\text{C}$	$G^*/\text{sen}\delta, \text{kPa}$	$T, ^\circ\text{C}$	$G^*/\text{sen}\delta, \text{kPa}$	$T, ^\circ\text{C}$	$G^*/\text{sen}\delta, \text{kPa}$	$T, ^\circ\text{C}$	S, MPa	m
Apiay	64	1.615	70	3.11	28	4089.95	-22	165	0.33
	70	0.798	76	1.50	25	6236.66	-28	327	0.30
4B	70	1.144	72	2.34	28	4459.68	-22	135	0.61
	72	0.925	74	1.85	25	6191.06	-28	348	0.26
6B	72	1.021	70	4.48	28	4710.87	-22	179	0.46
	74	0.811	76	2.14	25	6744.62	-28	359	0.22
4BA	76	1.054	76	2.70	28	3530.70	-22	183	0.32
	78	0.857	78	2.14	25	5083.23	-28	346	0.23
6BA	74	1.236	70	4.52	25	4985.14	-22	152	0.33
	76	0.972	76	2.14	22	7417.94	-28	310	0.26
4C	70	1.148	72	2.65	28	4058.86	-22	183	0.33
	72	0.925	74	2.08	25	6471.36	-28	381	0.29
6C	70	1.209	74	2.58	31	2573.20	-22	142	0.29
	72	0.958	76	2.01	28	5070.59	-28	370	0.29
4CA	64	1.586	70	2.60	28	4314.60	-22	153	0.33
	68	0.956	72	2.08	25	6307.68	-28	318	0.30
6CA	70	1.190	72	2.44	28	3946.81	-22	159	0.33
	72	0.957	74	1.93	25	5723.92	-28	304	0.29

CONCLUSIONES FINALES

1. El cambio en la solubilidad de los carbones en el asfalto, por acción de la reacción de alquilación, es de 12.94 a 28.15 en el caso del carbón de Cundinamarca y de 10.07 a 60.46 en el proveniente de Norte de Santander.
2. La adición de carbón mineral tiene un efecto notorio en las propiedades del asfalto Apiay, ya que produce cambios en sus propiedades fisicoquímicas, como disminución de la penetración y la ductilidad y aumento del punto de ablandamiento y viscosidad.
3. Los cambios en la estructura coloidal de los asfaltos modificados con carbón de Cundinamarca son menores que los del asfalto Apiay, por efecto del envejecimiento simulado. En el caso del carbón de Norte de Santander, los cambios presentados son muy similares a los del asfalto base.
4. Mediante el análisis infrarrojo se pudo establecer que la estructura de la fracción extraída de los asfaltos modificados tiene menor cantidad de grupos sulfóxido, menor aromaticidad relativa y menor condensación.
5. Teniendo en cuenta los resultados de la difracción por rayos X, los asfaltenos provenientes de los asfaltos modificados tienen menor aromaticidad y están formados por clústeres con mayor cantidad de láminas aunque más separadas y pequeñas que los del asfalto Apiay.
6. Los carbones empleados mejoran la resistencia del asfaltos a los problemas de ahuellamiento por aplicación de cargas a alta temperatura, aumentando los módulos y presentado mejores características de deformación permanente. Adicionalmente, de acuerdo con el cálculo del grado de desempeño de los asfaltos, basado en la tecnología SHRP, el carbón B alquilado es el que presenta los valores más altos en el factor de ahuellamiento y por tanto el que más aporta a las características de deformación permanente del asfalto a alta temperatura.
7. Los asfaltos modificados con carbón tienen una estructura tipo gel de menor rigidez que el asfalto Apiay y por tanto su capacidad para relajar los esfuerzos es mayor, con lo que existe una menor probabilidad de presentar fisuramiento por fatiga a temperaturas medias de servicio.
8. El índice de envejecimiento, basado en el módulo complejo, registra un menor cambio en las propiedades reológicas con el envejecimiento para los asfaltos modificados, especialmente los que contienen el carbón denominado B alquilado.

BIBLIOGRAFÍA

1. AGNUSDEI, J.; JAIR, M., Los Ligantes Modificados con Polímeros en la Argentina: Lo Actuado y su Desarrollo Futuro. II Jornadas Internacionales del Asfalto, Piedecuesta, Colombia, 2000.
2. AL-SAFFAR, H.B.; HASANIN, H; PRICE, D; HUGHES, R., Oxidation Reactions of a Light Crude Oil and its SARA Fractions in Consolidated Cores. *Energy & Fuels*, Vol 15, No 1, 2001.
3. ARENAS, H.; FERNÁNDEZ, L., La Modificación de Asfaltos Colombianos: Una Respuesta al Deterioro Prematuro de los Pavimentos. II Jornadas Internacionales del Asfalto, Piedecuesta, Colombia, 2000.
4. ARENAS, H.L., Tecnología del Cemento Asfáltico. Editorial FAID. Popayán, 1999.
5. ARELLANO, J.F.; LONDOÑO, L.L., Estudio del Proceso de Endurecimiento de Asfaltos Bajo la Acción del Clima de Santander. Proyecto de Grado. Bucaramanga, 1999.
6. ANTECEDENTES DE LOS METODOS DE ENSAYO DE LIGANTES ASFALTICOS DE SUPERPAVE, Asphalt Institute. 1996
7. BARDON, CH; BARRÉ, L.; ESPINANT, D; GUILLE, V; LI, M.H.; LAMBARD, J; RAVEY, J.C.; ROSEMBERG, E.; ZEMB, T. The colloidal Structure of Crude Oils and Suspensions of Asphaltenes and Resins. For Presentation at the AIChE 1995 Spring National Meeting. Houston, TX, March 19-23, 1995.
8. BARRÉ, L.; ESPINANT, D.; ROSEMBERG, E.; SCARSELLA, M., Colloidal Structure of Heavy Crudes and Asphaltene Solutions. *Revue de L'institut Française du Petrole*, Vol 52 No. 2, Mars-Avril 1997.
9. BARTH, E.J.; Asphalt, Science and Technology. Gordon and Breach Science Publishers, 1962.
10. BETTS, R.; WIRSIG, H.D., Determination of Wax in Asphalt. *Industrial and Engineering Chemistry*. Vol 15, No 8, August 15, 1943.
11. BONEMAZZI, F.; GIAVARINI, C., Shifting the Bitumen Structure from Sol to Gel. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Vol 22, I 1, Jan, 1999.
12. BORREGO, A.G.; BLANCO, C.G.; PRADO, J.G.; DÍAZ, C.; GUILLÉN, M.D. NMR'H and FTIR Spectroscopy Studer of Bitumen. *Energy & Fuels*, 1996, 10, 77-84.
13. CALDERON, C.E., Manual para la Interpretación de Espectros Infrarrojos. Universidad Nacional de Colombia, Editorial Guadalupe, 1995.
14. CARREAU, P.; BOUSMINA, M.; BONITO, F., The Viscoelastic Properties of Polymer-Modified Asphalts. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, V 78, June, 2000.
15. CHAALA, A.; ROY, C.; AIT-KADI, A. Rheological Properties of Bitumen Modified with Pyrolytic Carbon Black. *Fuel*, V 75, N 13, 1996.
16. CONLEY, R. *Infrared Spectroscopy*, Second Edition, Boston, 1972.
17. DICKIE, J.P.; YEN, T.F., Macrostructure of the Asphaltic Fractions by Various Instrumental Methods. *Analytical Chemistry*, Vol 39, No 14, December, 1967.
18. DOMKE, C.H.; DAVISON, R.R.; GLOVER, C.J., Effect of Asphaltenes on SHRP Superpave Specifications. *Energy and Fuels*, 13, 340-345, 1999.
19. DRUSHEL, H.V.; SOMMERS, A.L., Isolation and Characterization of Sulfur Compounds in High-Boiling Petroleum Fractions. *Analytical Chemistry*, Vol 39, No 14, December, 1967.

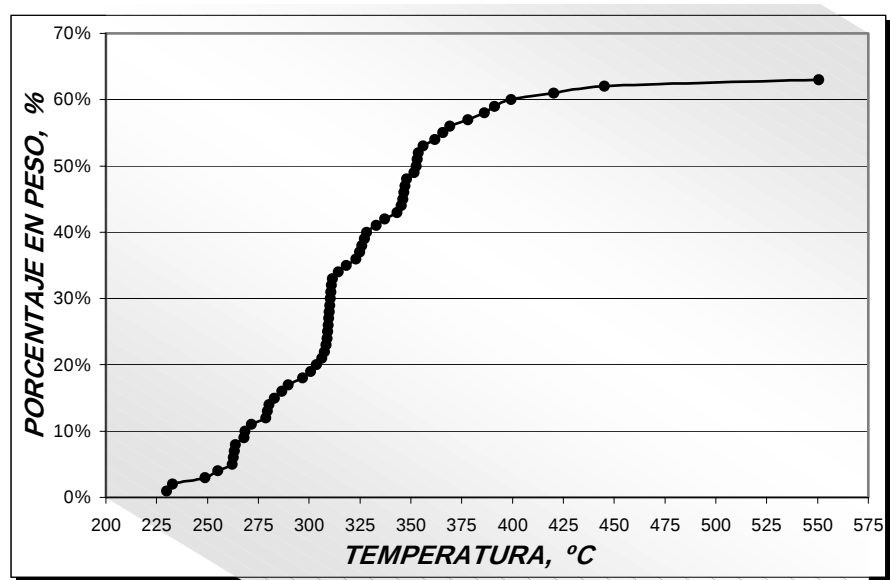
20. EVDOKIMOV, I.N.; TU. ELISEEV, N., Characteristics of Viscous Flow of Liquid Media with Resins and Asphaltenes. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Vol 35, No 6, 1999.
21. GASPAR, A., Avances para la Clasificación de Ligantes Asfálticos, Verdadera Determinación de Deformación Acumulada y Fatiga. Terceras Jornadas internacionales del Asfalto, Popayán, Agosto, 2002.
22. GEORGE, G.N.; GORBATY, M.L., Sulfur K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy of Petroleum Asphaltenes and Model Compounds. Journal of American Chemical Society, Vol 111, No 9, 1989.
23. GORBATY, M.L.; PEIFFER, D.G. McHUGH, D.J., Polymer-modified functionalized asphalt compositions and methods of preparation (C-2747). Patent Number: 5348994, September, 1994.
24. GROEZIN, H; MULLINS, O.C., Asphaltene Molecular Size and Structure. Journal of Physical Chemistry Analysis, Vol 103, No 50, 1999.
25. HERRINGTON, P.R.; BALL, G.F., Temperature Dependence of Asphalt Oxidation Mechanism. Fuel, Vol 75, No 9, 1996.
26. HERRINGTON, P.R; WU, Y., Effect of Inter-molecular Association on Bitumen Oxidation. Petroleum Science and Technology, Vol 17 (3&4), 1999.
27. HUDGINS, D.M.; SANDFORD, S.A., Infrared Spectroscopy of Matrix Isolated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. 2. PAHs Containing Five or More Rings. Journal of Physico Chemical Analysis, Vol 102, No. 9, 1998
28. KIDENA, K.; BANDO, N.; KOUCHI, M.; MURATA, S.; NOMURA, M. Fuel, 2000, 79, 317-322.
29. LAUX, H.; RAHIMIAN, I.; SCHORLING, P., The Colloidal Stability of Crude Oils and Crude Residues. Petroleum Science and Technology, 17 (3&4), 349-368, 1999.
30. LANGHOFF, S.; BAUSCHLICHER, C.W.; HUDGINS, D.M.; SANDFORD, S.A.; ALLAMANDOLA, L.J., Infrared Spectra of Substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Journal of Physico Chemical Analysis, Vol 102, No. 9, 1998.
31. LAYRISSE, I; RIVAS, H; AVECEDO, S; MEDINA, R; SANCHEZ, M; UTRERA, M, Composición y Características Fisicoquímicas de Crudos Extrapesados. Revista Técnica INTEVEP, 4(1). 3-18, Enero, 1984.
32. LESUEUR, D.; GÉRARD, J.F.; CLAUDY, P.; LÉTOFFÉ, J.M.; MARTIN, D.; PLANCHE, J.P., Polymer Modified Asphalts as Viscoelastic Emulsions. Journal of Rheology, 42(5), Sep/Oct, 1998.
33. LEON, V. Nuevos Enfoques sobre la Visión Molecular de un Crudo Pesado. Visión Tecnológica, Vol 5, No 2, 1998.
34. LU, J.J.; LI, F.; ZHU, S.Y.; YE, J.L.; XIE, K.C. Prospects for Coal Science in the 21st Century. Taiyuan, P.R. China, 1999; 1053-1056.
35. LU, X.; ISACSSON, U.; Chemical and Rheological Evaluation of Ageing Properties of SBS Polymer Modified Bitumens. Fuel, Vol 77, No 9/10, 1998.
36. MANSFIELD, C.T.; BARMAN, B.N., Petroleum and Coal. Analytical Chemistry, Vol 71, No. 12, June 15, 1999.
37. MASTROFINI, D.; SCARELLA, M. The Application of Rheology to the Evaluation of Bitumen Ageing. Fuel, V 79, 2000.
38. MURGICH, J.; RODRÍGUEZ, J.; ARAY, Y., Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of some Model Asphaltenes and Resins. Energy and Fuels, 10, 68-79, 1996.
39. PARK, T. Application of Pyrolyzed Carbon Black from Scrap Tires in Pavement Design (Hot Mix Asphalt). Philosophical Doctor Thesis. Purdue University, 1995.

40. PARTAL, P.; MARTÍNEZ-BOZA, F.; CONDE, C.; GALLEGOS, C., Rheological Characterisation of Syntetic Binders and Unmodified Bitumens. *Fuel*, Vol 78, 1999.
41. PEREZ, A.; OROZCO, C.; GONZALEZ, N.; CASTILLO, F. Modificación de Betunes por Adición de Copolímeros EVA. *Ingeniería Química*, Oct 1997; pp. 121-127.
42. PEREZ, C.; PIMIENTA, H., Principios Fundamentales de Viscoelasticidad Lineal Aplicados en la Evaluación Reológica de los Asfaltos Colombianos. Tesis de Grado, Ingeniería Química, UIS. Bucaramanga, 1999.
43. PETERSEN, J.C.; BARBOUR, R.V; DORRENCE, S.M.; BARBOUR, F.A.; HELM, R.V., Molecular Interactions in Asphalt. *Analytical Chemistry*, Vol 43, No 11, September, 1971.
44. PETERSEN, J.C.; PLANCHER, H., Quantitative Determination of Carboxylic Acids and their Salts and Anhydrides in Asphalts by Selective Chemical Reactions and Differential Infrared Spectrometry. *Analytical Chemistry*, Vol 63, No 6, May, 1981.
45. POLLACK, S.; ALEXANDER, L.E. X-Ray Analysis of Electrode Binder Pitches and their Cokes. *Journal of Chemical and Engineering Data*, V 5, N 1, Jan 1960; pp.88-93.
46. POLLACK, S; YEN, T.F, Structural Studies of Asphaltics by X-ray Small Angle Scattering. *Analytical Chemistry*, Vol 42, No 6, May, 1970.
47. PROGRAMA ESTRATÉGICO DE INVESTIGACIÓN DE CARRETERAS SHRP. Performance Graded Asphalt Binder Specification and Testing. Asphalt Institute, Superpave Series No. 1 (SP-1), 1995.
48. PUELLO, J.; ROYA, Y. Estudio del envejecimiento físico de los asfaltos colombianos bajo la influencia de diferentes factores climáticos. Proyecto de grado, Ingeniería Química, UIS. Bucaramanga, Junio 1999
49. RINCON, J.M.; RAMIREZ, J.; CRUZ, S., Coprocessing of some Colombian Coals Using Petroleum Heavy Oils as Hydrogen Donor and Anthracene oil as cosolvent. *Fuel*, Vol 69, 1052, 1990.
50. ROSTLER, F.S; WHITE, R.M.; DANNERNBERG, E.M., Carbon Black as a Reinforcing Agent for Asphalt. Cabot Research Paper, Cabot Corporation, San Antonio, Texas, 1977.
51. SANABRIA, L.E. ; CHIMAN, L. ; CHIMAN, A. Influencia de Parafinas Pesadas sobre Algunas Propiedades Asfálticas. 3as. Jornadas Internacionales del Asfalto. Popayán, 2002
52. SANABRIA, L.; MALDONADO, J., Modificación de los Asfaltos CIB, CAR y Apiay con Carbón y Gilsonita. División de Procesos y Productos ICP, 1995.
53. SHARMA, D.K.; MISHRA, S., Chemical Reactivity of Coal Under Friedel-Crafts Reaction Conditions, Effect of Nature of Solvent, Alkylating Agent and Catalyst on Extractability of Coal Through a Complex Series Reaction (ATD³ Reaction). *Fuel*, V 74, N 6, 1995.
54. SHARMA, D.K.; MISHRA, S., Enhancement of Coal Extraction by Series Reaction (ATD³ Reaction): Optimization of Reaction Conditions. *Fuel*, V 74, N 6, 1995.
55. SHARMA, D.K.; MISHRA, S., Solvent Extraction and Extractive Disintegration of coal in Antracene Oil. *Fuel*, V 69, November, 1990.
56. SIDDIQUI, M.N.; FARHAT, M.; SHIROKOFF, J., Use of X-ray Diffraction in Assessing the Aging Pattern of Asphalt Fractions. *Fuel*, Vol. 81, 2002.
57. TANAKA, R; WINANS, R.E.; HUNT, J.E.; THIYAGARAJAN, P; SATO, S; TAKANOHASHI, T., Aggregation of Petroleum Asphaltene in Three Different Crude Oils. *Fuel Chemistry Division Preprints*, 46(1), 2001.
58. TAYEBALI, A.; GOODRICH, J.; SOUSA, J.; MONISMITH, C., Influence of the Rheological Properties of Modified asphalt Binders on the Load Deformation

- Characteristics of the Binder-Aggregate Mixtures. Polymer Modified Asphalt Binder, ASTM STP 1108, Kennet R. Wardlaw and Scott Shuler, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1992.
59. THE ASPHALT HAND BOOK, Asphalt Institute. Manual Series No. 4(MS-4), 1989.
 60. USMANI, A.M., Asphalt Science and Technology. Marcel Dekker, Inc. New York, 1997. ISBN 0-8247-9998-4
 61. VAN KREVELEN, D.W., COAL, Typology-Physics-Chemistry-Constitution. Elsevier, Amsterdam, 1993.
 62. VARGAS, X.A., Descripción de la velocidad de envejecimiento de los asfaltos por medio de una ecuación cinética simplificada. Proyecto de Grado, Ingeniería Química, UIS. Bucaramanga, 2002.
 63. XU, Y; KOGA, Y; STRAUSZ, O.P., Characterization of Athabasca Asphaltenes by Small-angle X-ray Scattering. Fuel, Vol 74, No 7, 1995.
 64. YEN, T.F; ERDMAN, G.; POLLACK, S., Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. Analytical Chemistry, V 33, N 11, Oct 1961; pp. 1587-1594.
 65. YOSHIDA, R.; ISHIGURO, H.; NAGAISHI, H.; HONNA, S.; NARITA, H.; YOSHIDA, T.; MAEKAWA, Y.; MITARAI, Y.; MONDRAGON, F., Colombian Coal Liquefaction and its Coprocessing with Venezuelan Crude Oil. Energy Conversion & Management, 40, 1357-1364, 1999.
 66. WIEHE, I. The Pendant-Core Building Block Model of Petroleum Residua. Energy & Fuels. Vol 8, No 3, 1994.
 67. WILT, B.K.; WELCH, W.T., Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Energy & Fuels, Vol 12, No 5, 1998.

Anexo A. Temperatura de Ebullición del Aceite Antracénico

Figura 1. Curva de destilación para el aceite antracénico por cromatografía de gases



ANEXO B. Análisis Infrarrojo y Difracción de Rayos X del Carbón Original y Alquilado

Figura 1. Espectro de infrarrojo para el carbón B original

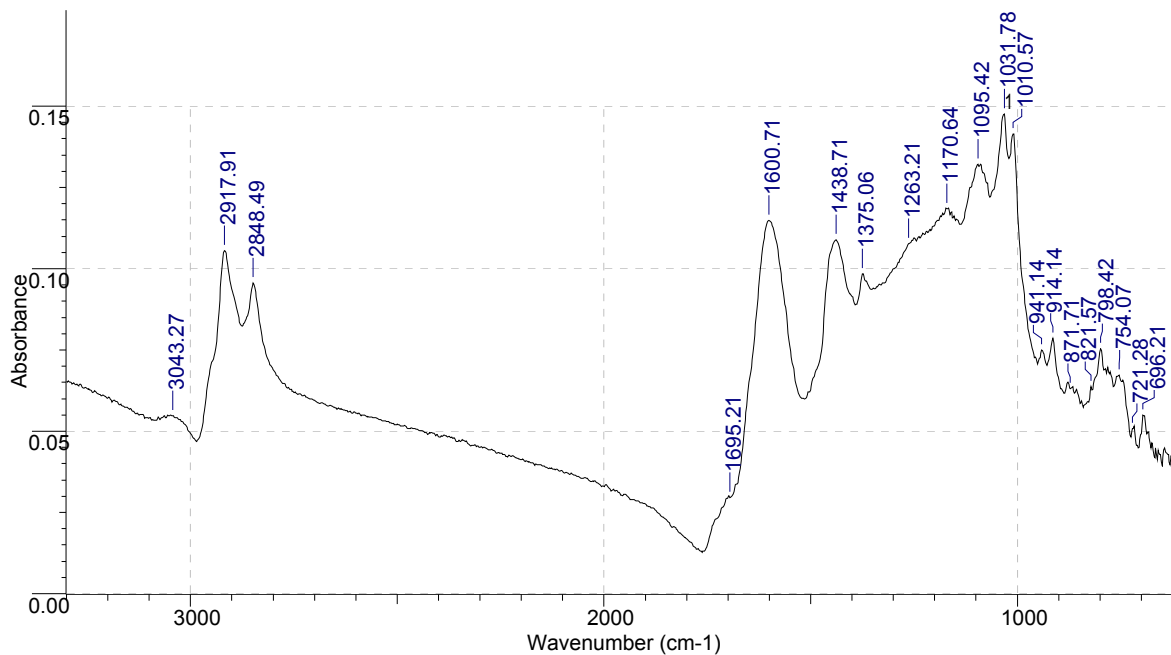


Figura 2. Espectro de infrarrojo para el carbón B alquilado a 3h sin catalizador

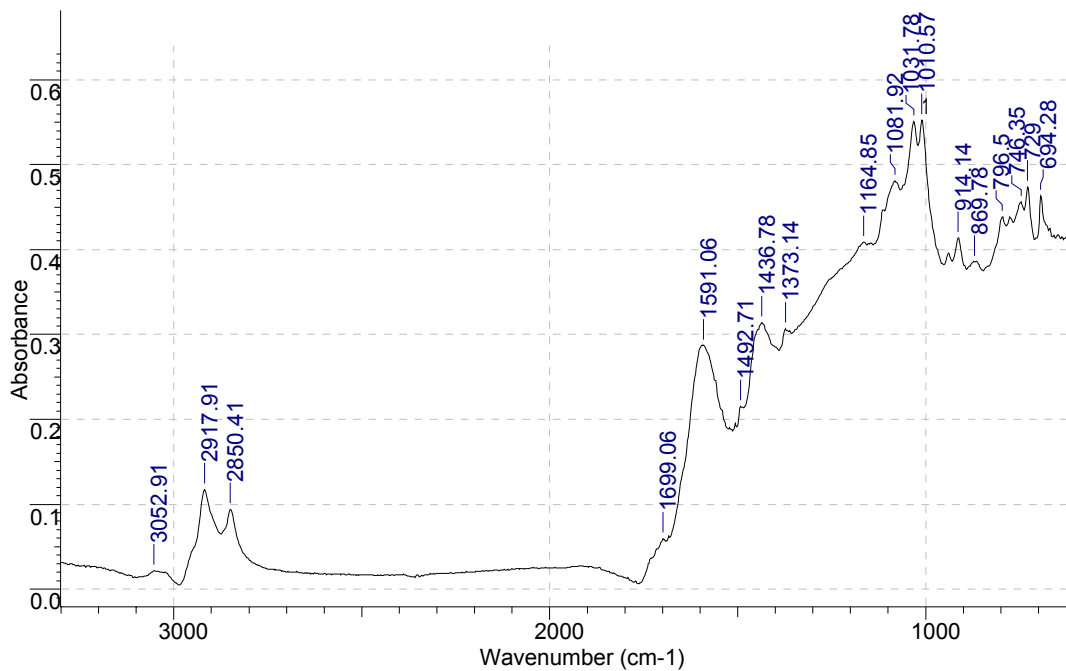


Figura 3. Espectro de infrarrojo para el carbón B alquilado a 3h con catalizador

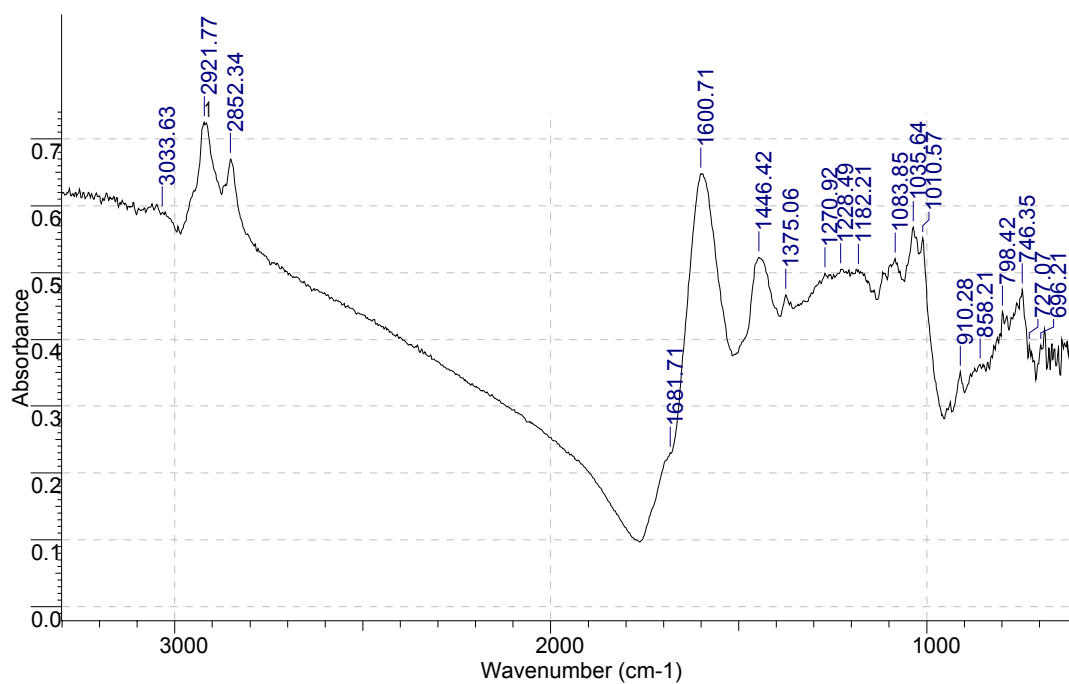


Figura 4. Espectro de infrarrojo para el carbón B alquilado a 6h sin catalizador

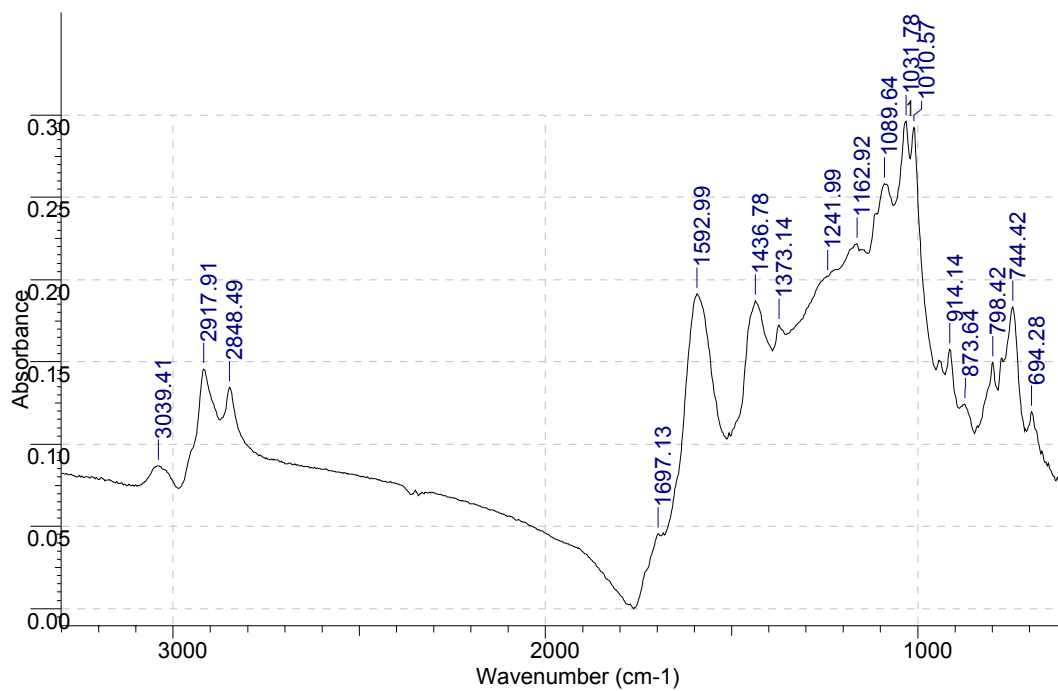


Figura 5 Espectro de infrarrojo para el carbón B alquilado a 6h con catalizador

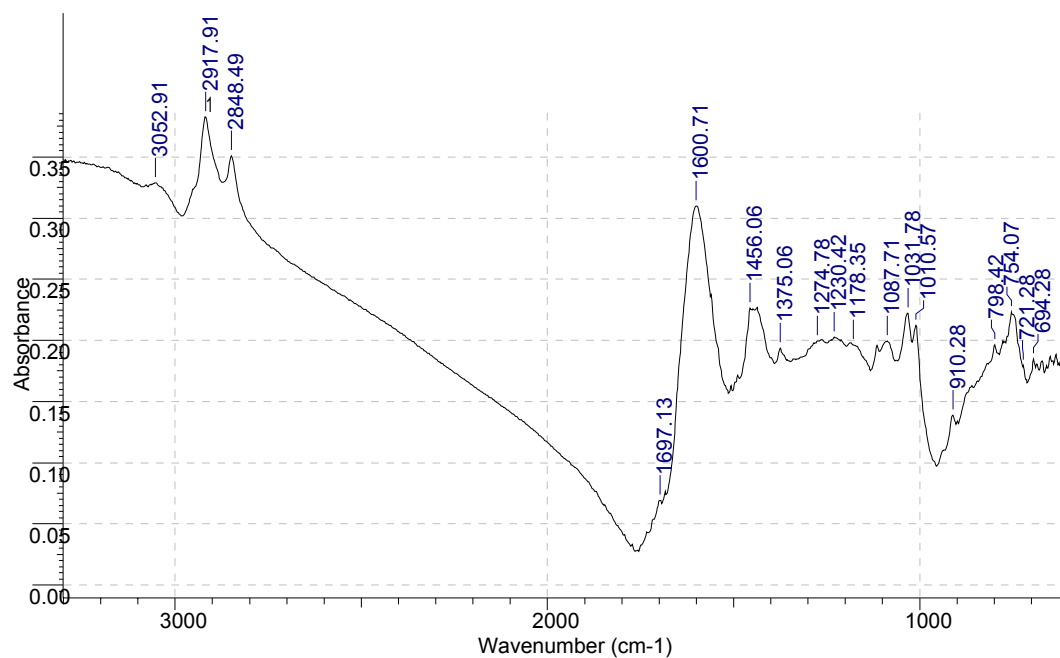


Figura 6. Espectro de infrarrojo para el carbón B alquilado a 12h sin catalizador

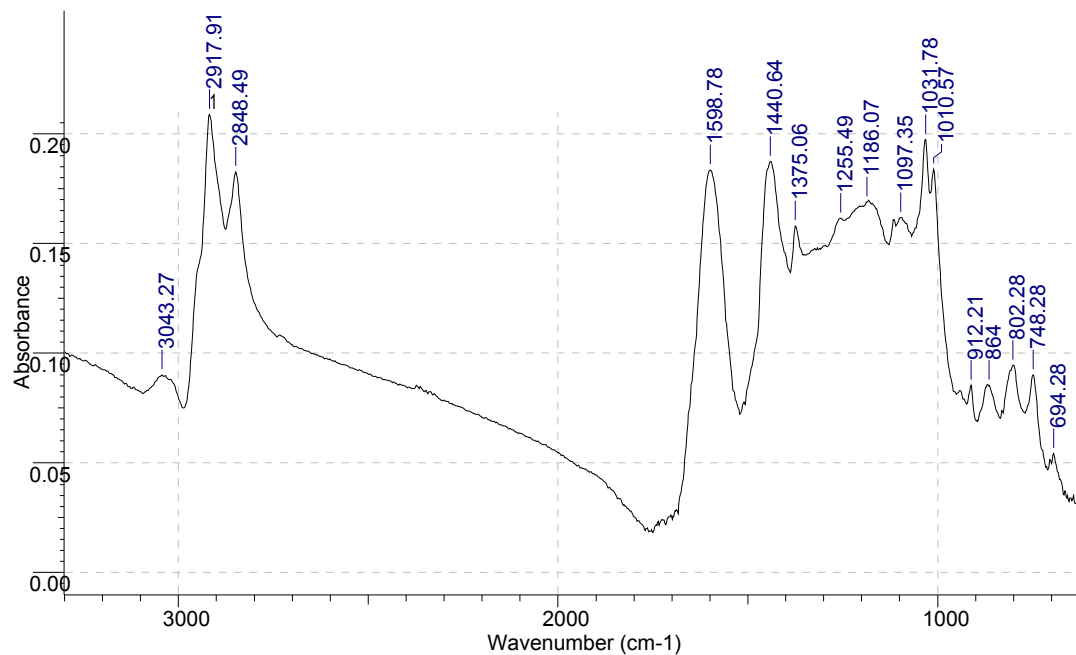


Figura 7. Espectro de infrarrojo para el carbón B alquilado a 12h con catalizador

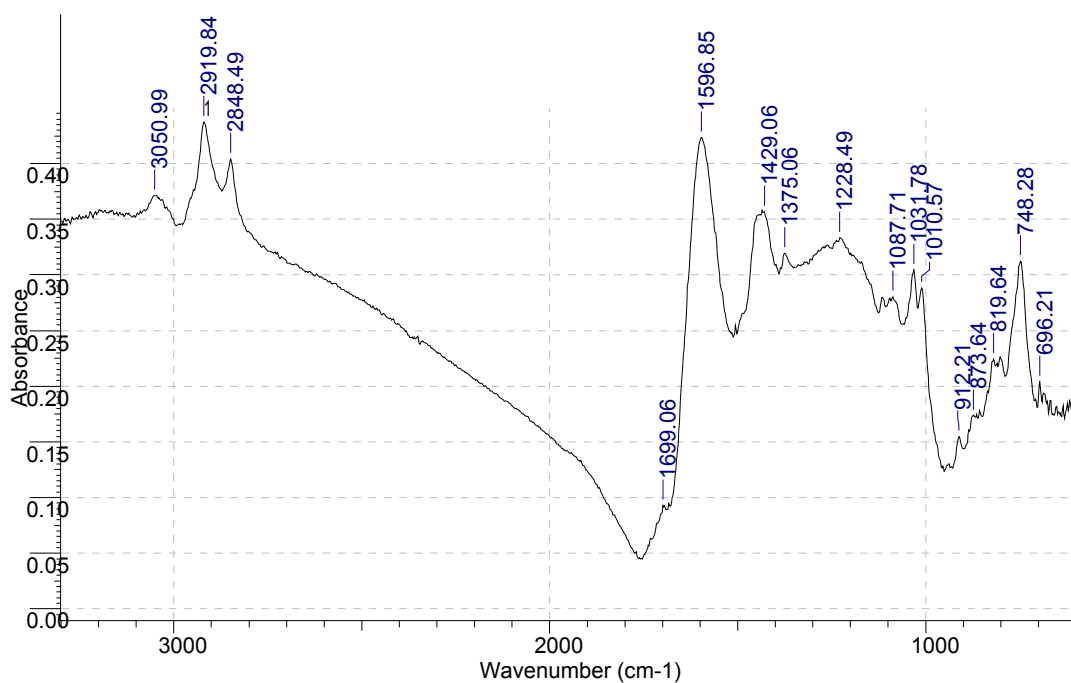


Figura 8. Espectro de infrarrojo para el carbón C original

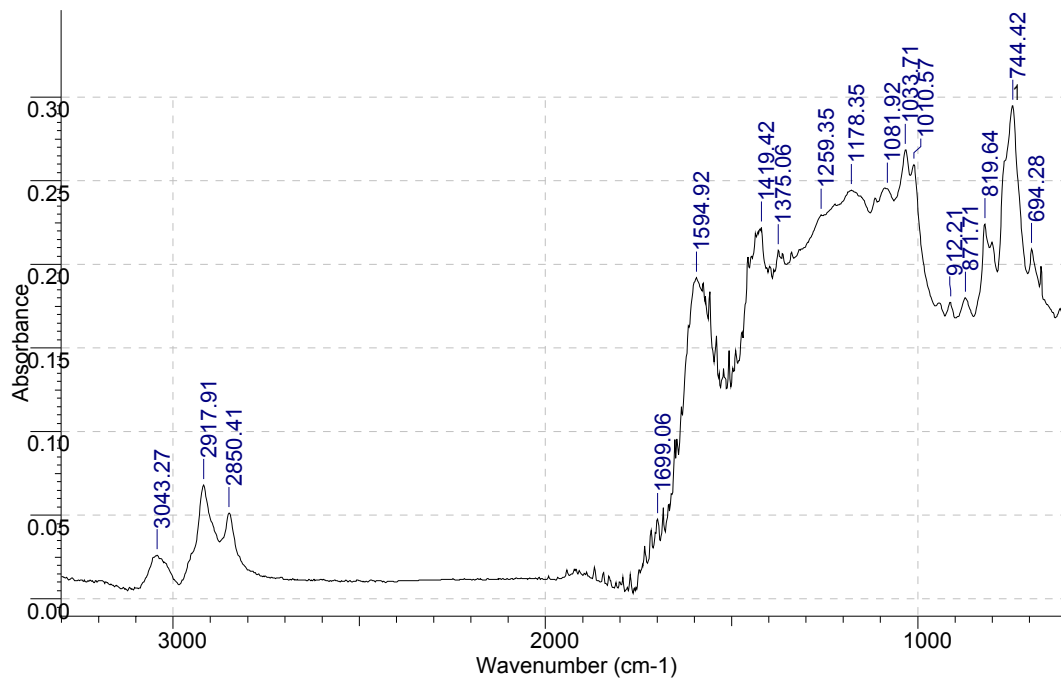


Figura 9. Espectro de infrarrojo para el carbón C alquilado a 3h sin catalizador

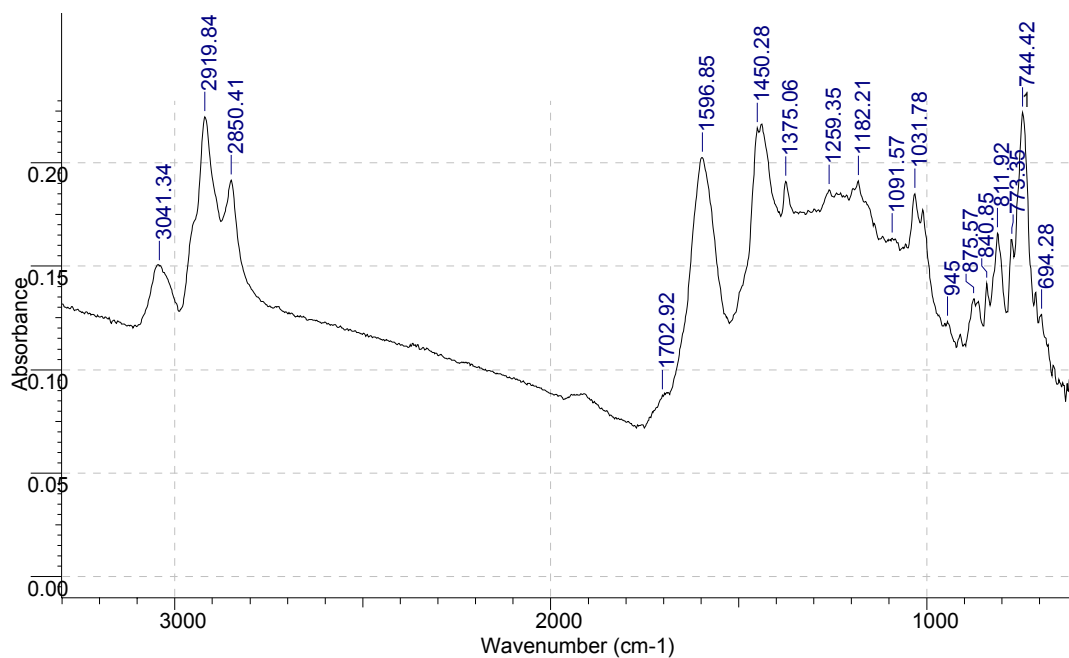


Figura 10. Espectro de infrarrojo para el carbón C alquilado a 3h con catalizador

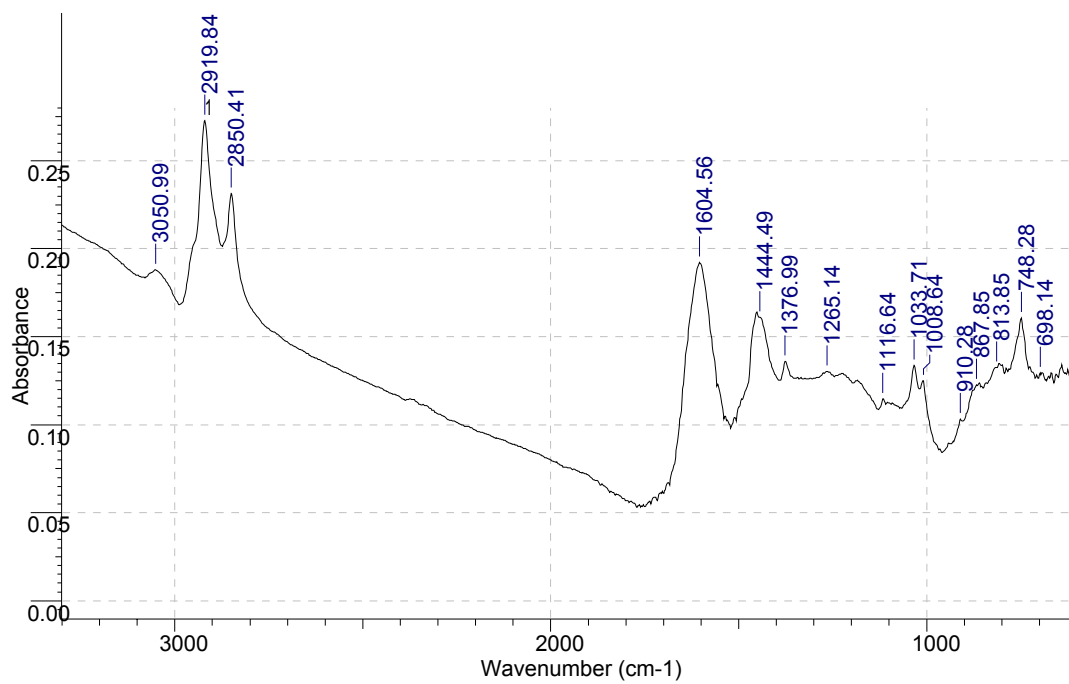


Figura 11. Espectro de infrarrojo para el carbón C alquilado a 6h sin catalizador

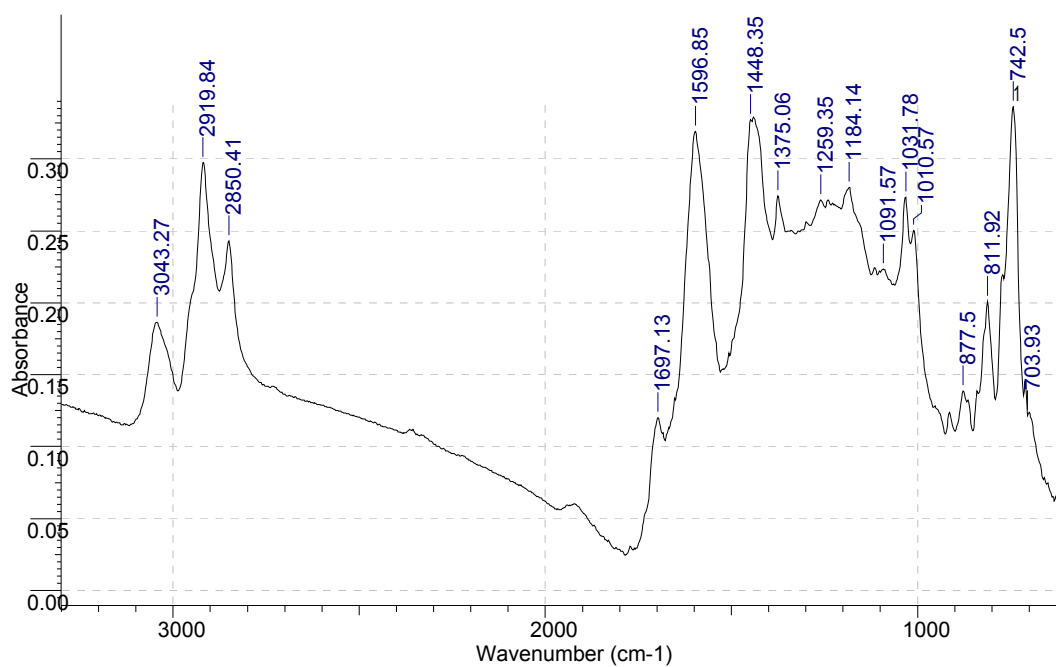


Figura 12. Espectro de infrarrojo para el carbón C alquilado a 6h con catalizador

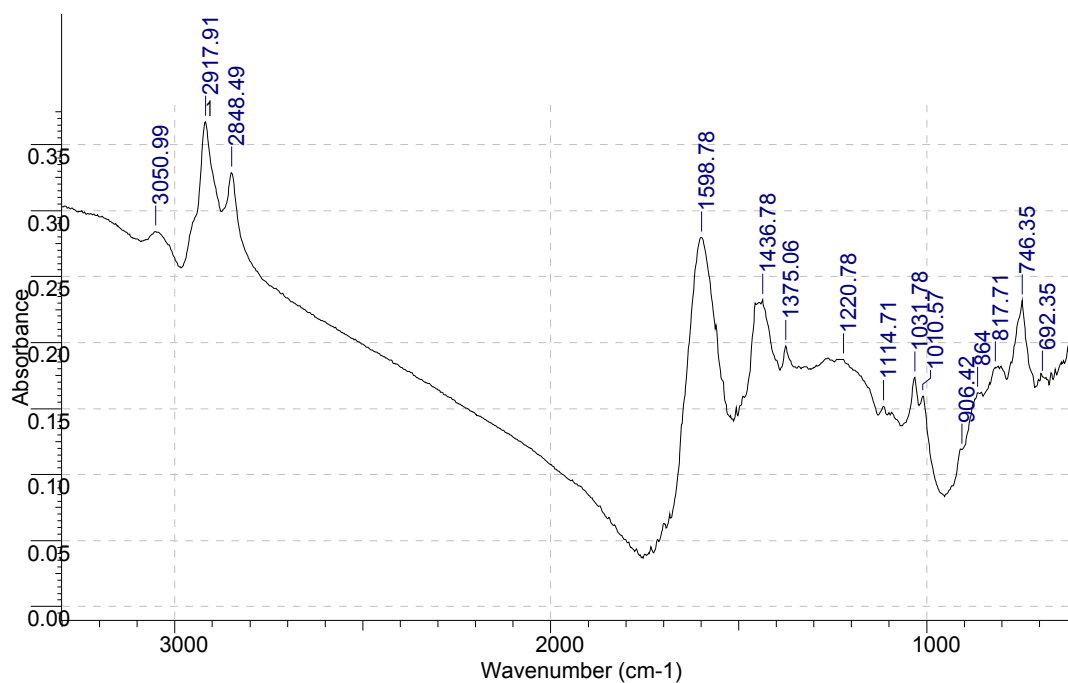


Figura 13. Espectro de infrarrojo para el carbón C alquilado a 12h sin catalizador

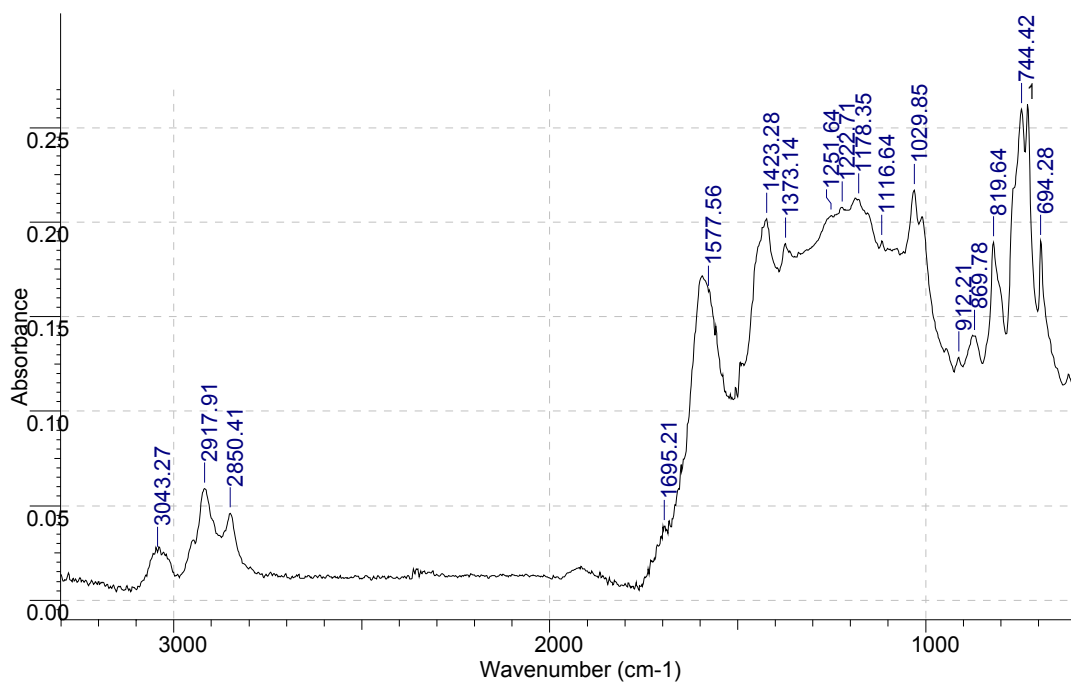


Figura 14. Espectro de infrarrojo para el carbón C alquilado a 12h con catalizador

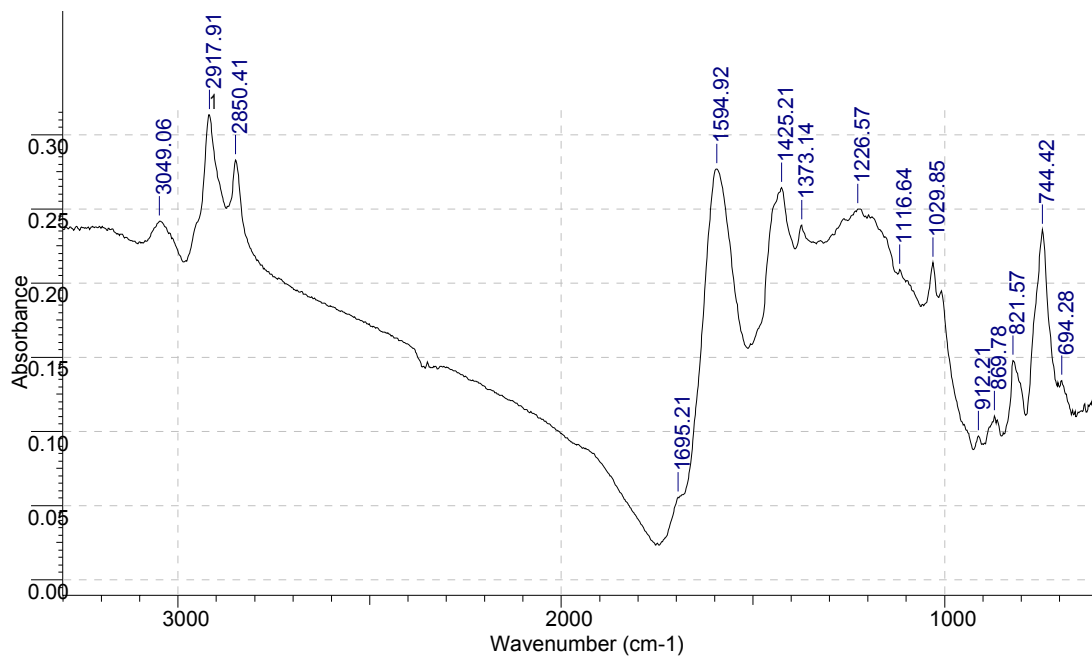


Figura 15. Difractograma del carbón B original

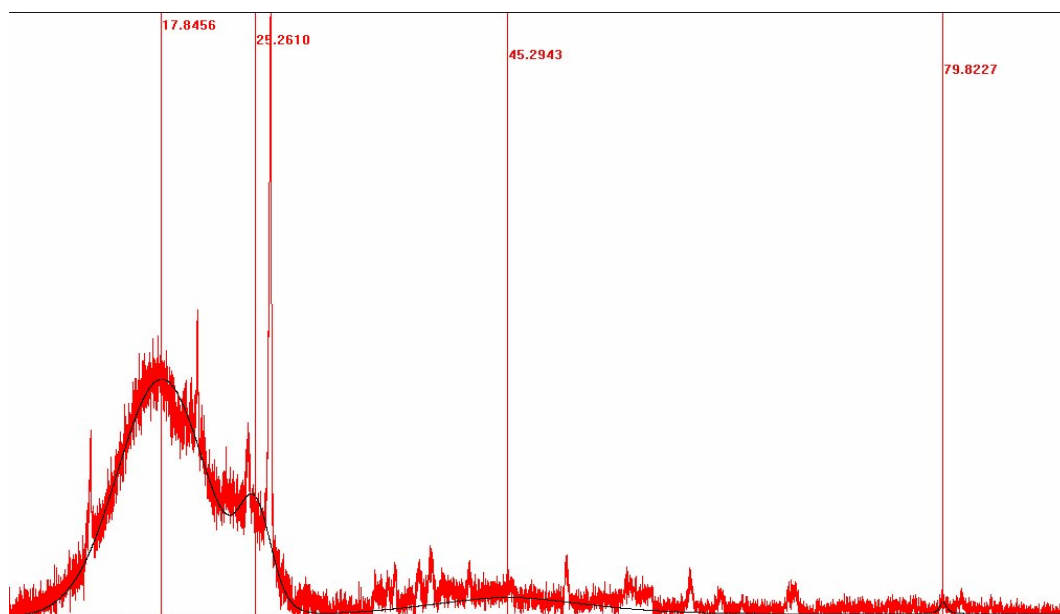


Figura 16. Difractograma del carbón B Alquilado

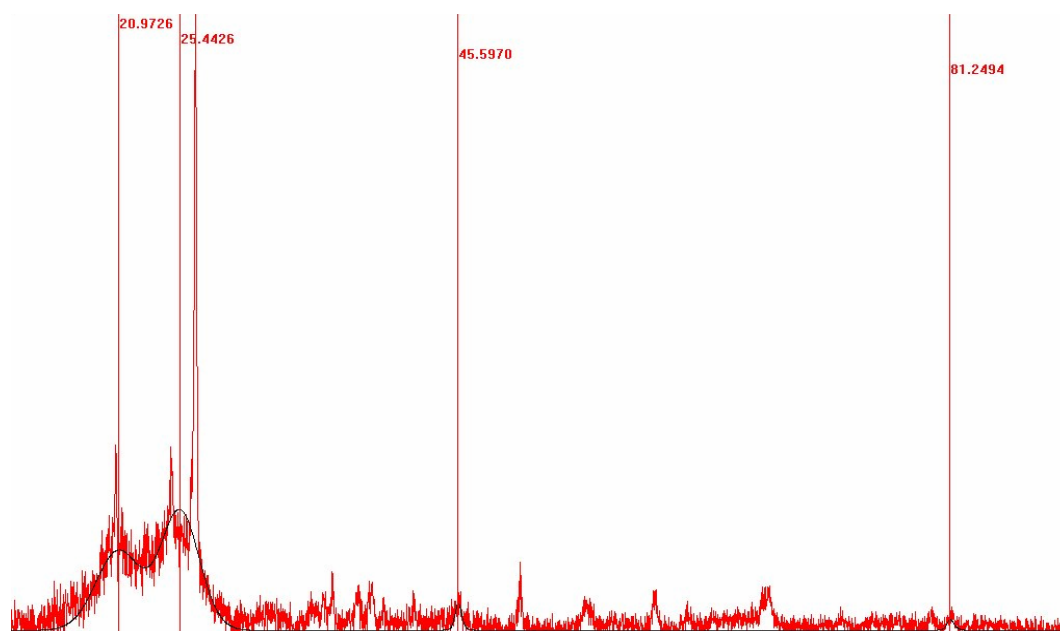


Figura 3. Difractograma del carbón C original

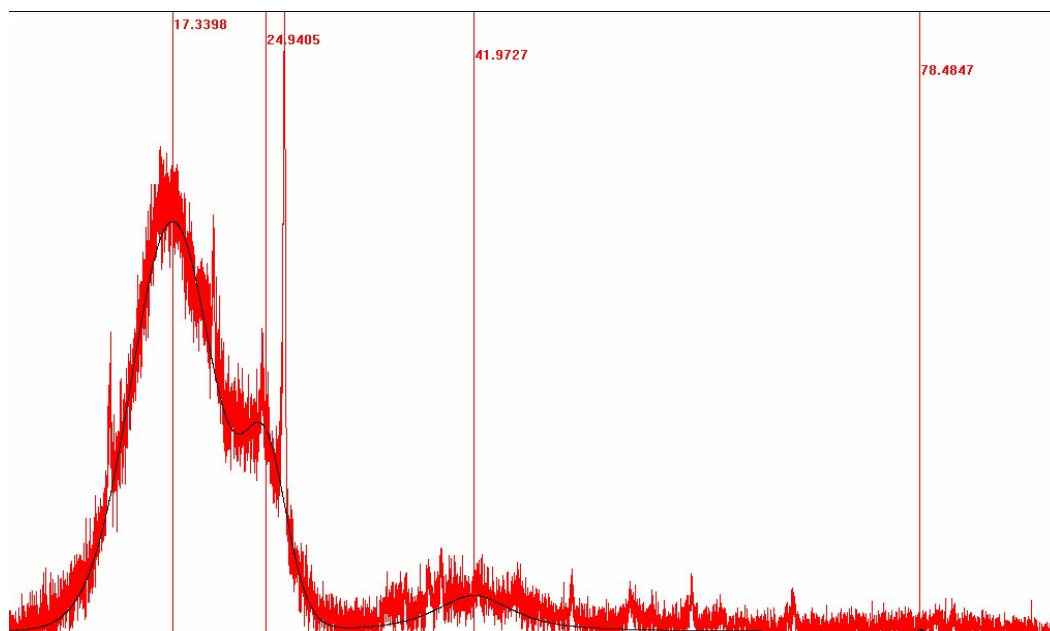
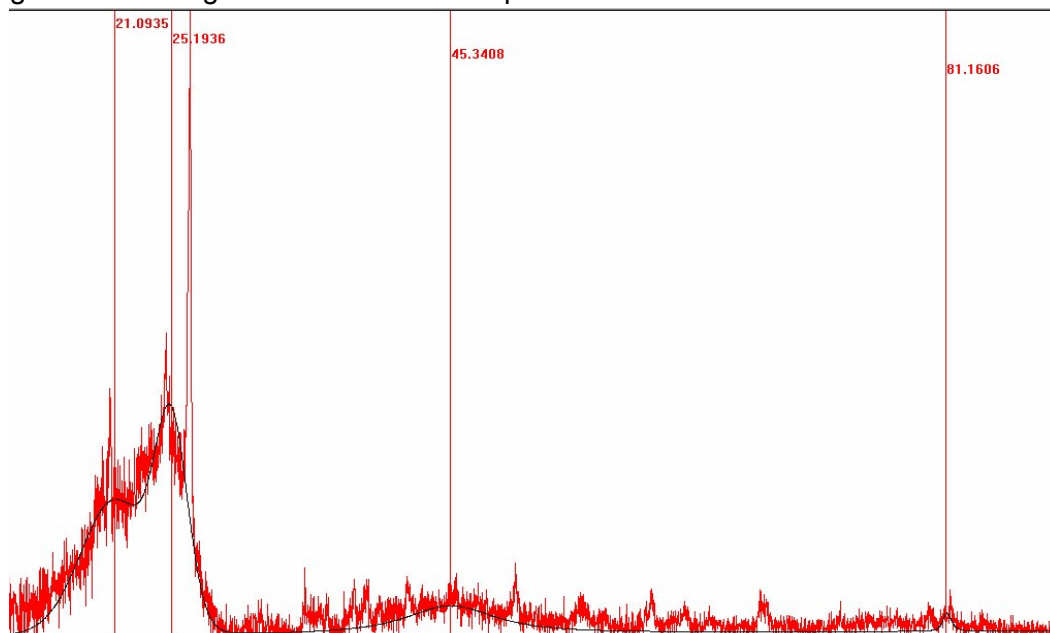


Figura 4 Difractograma del carbón C Alquilado



ANEXO C. Análisis Infrarrojo y Difracción de Rayos X del asfalto Apiay Modificado con Carbón B y C, Original y alquilado

Figura 1. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Original

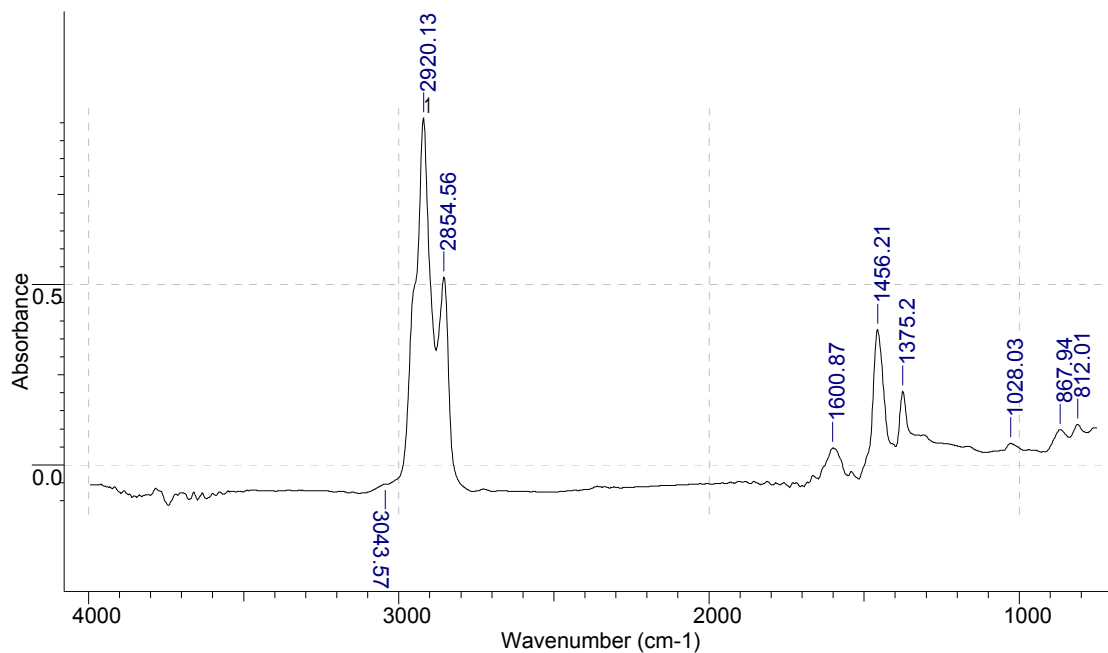


Figura 2. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón B

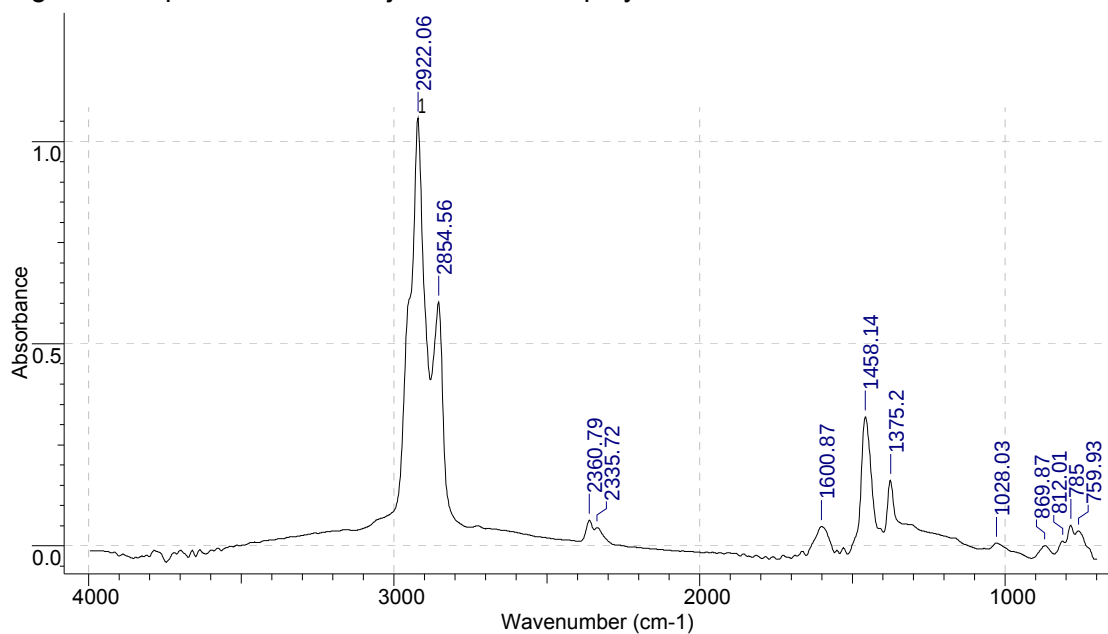


Figura 3. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón B

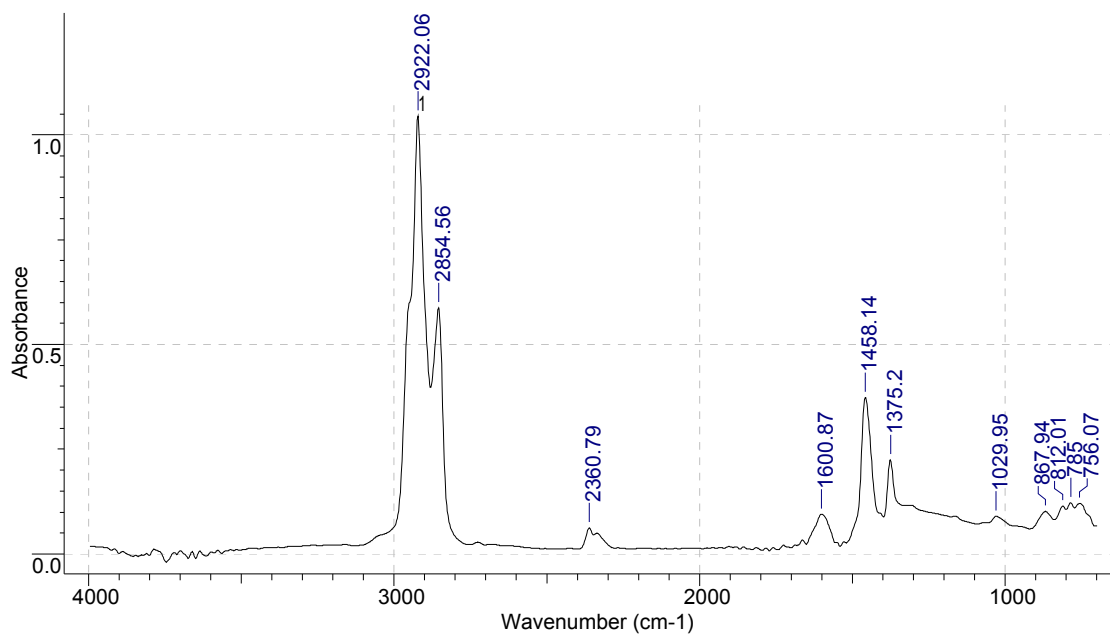


Figura 4. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón BA

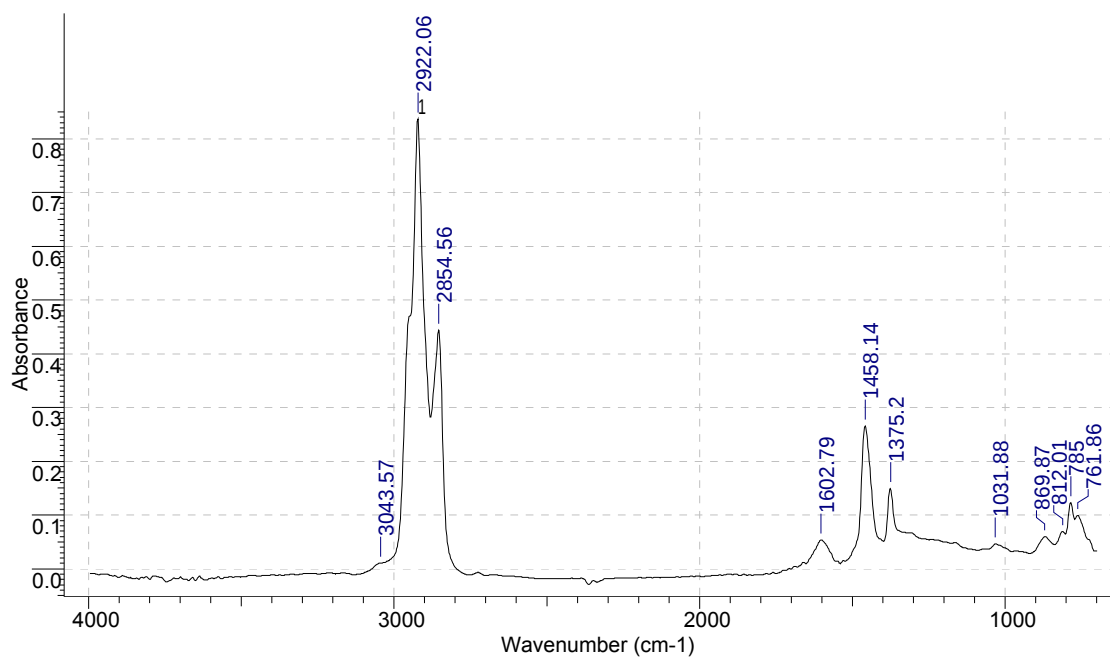


Figura 5. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón BA

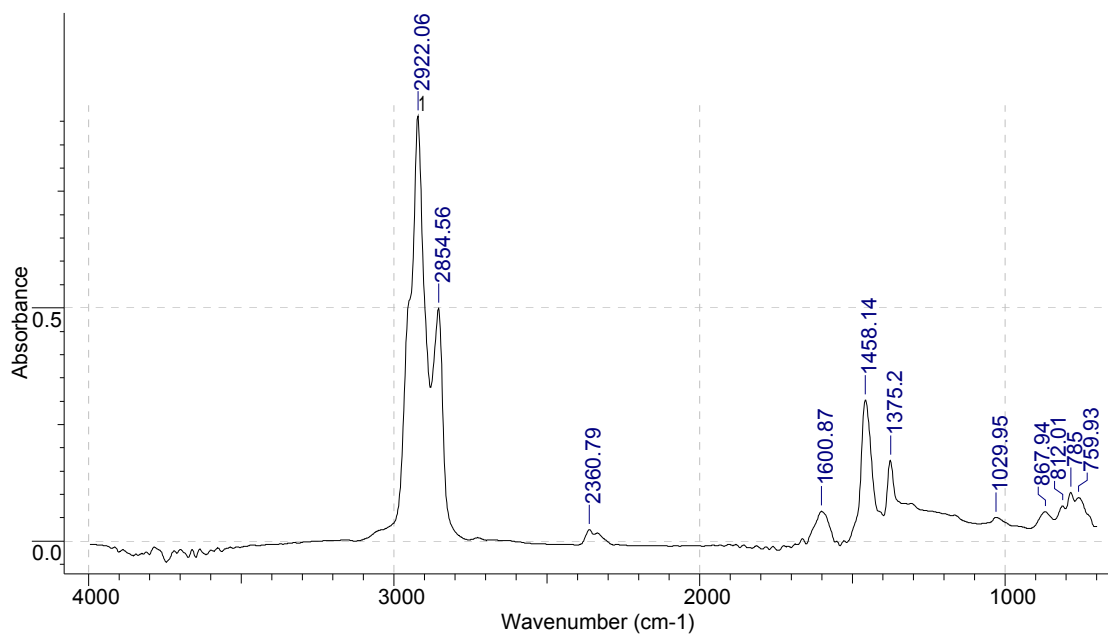


Figura 6. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón C

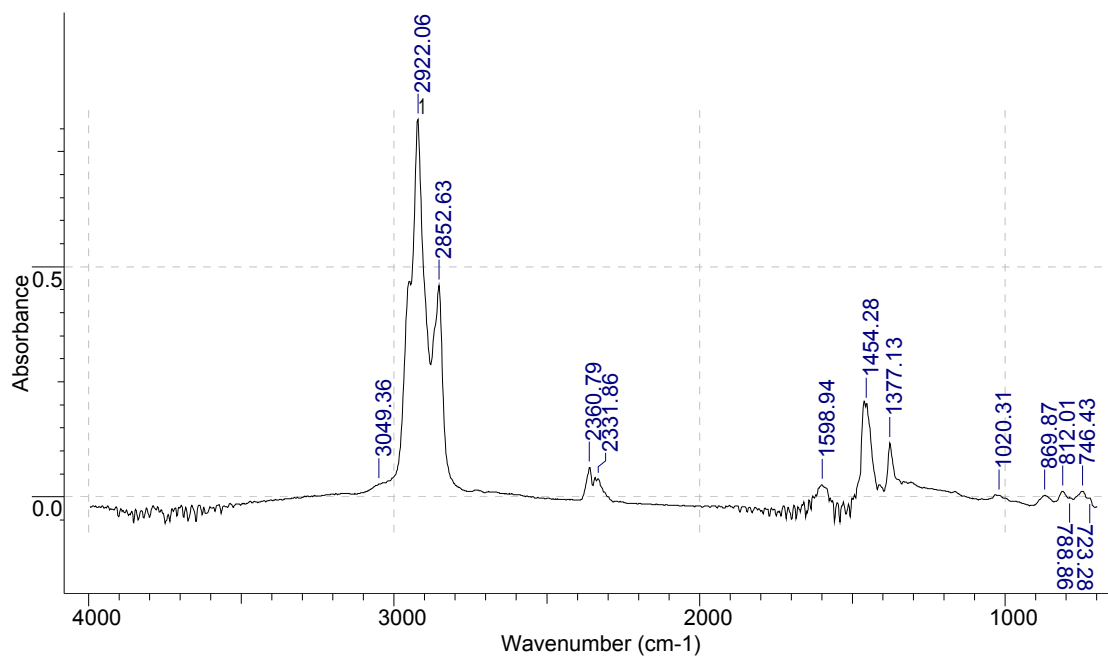


Figura 7. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón C

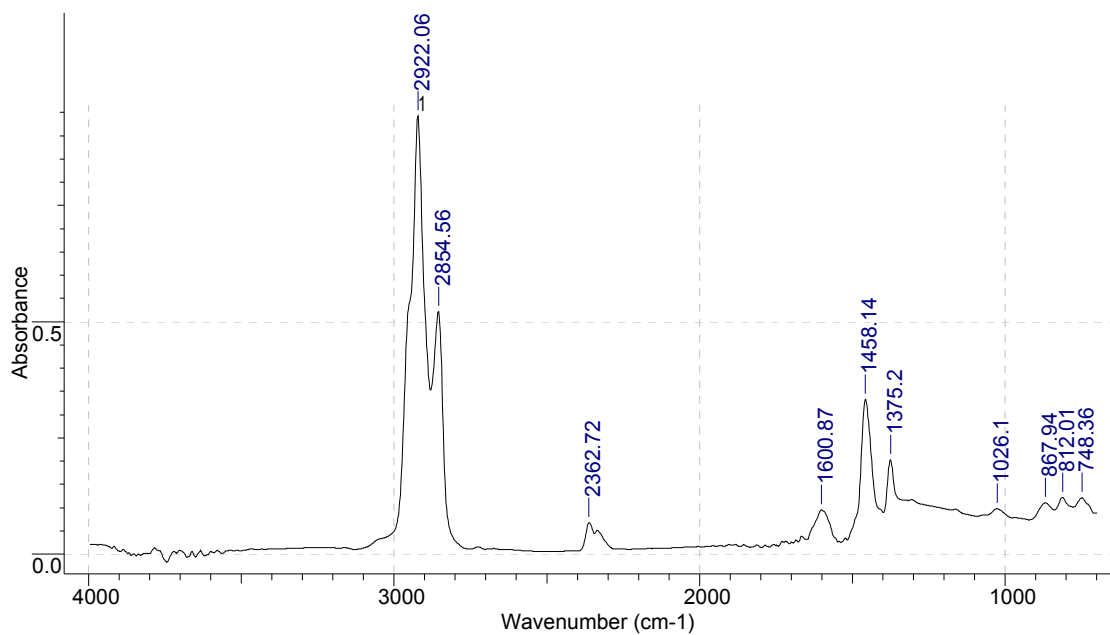


Figura 8. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón CA

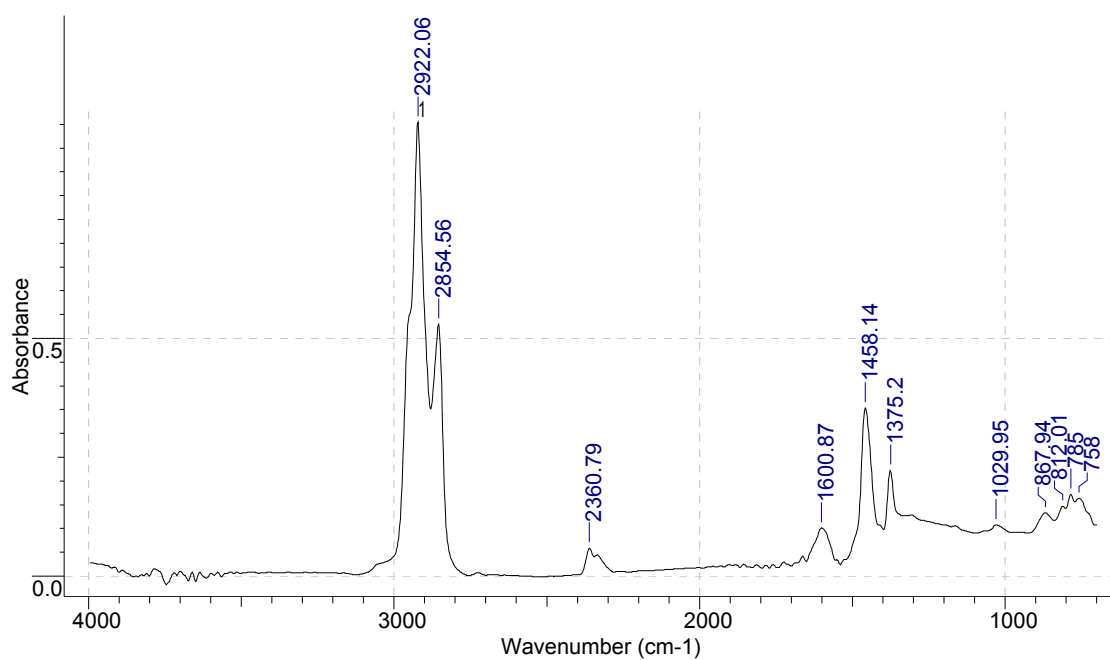


Figura 9. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón CA

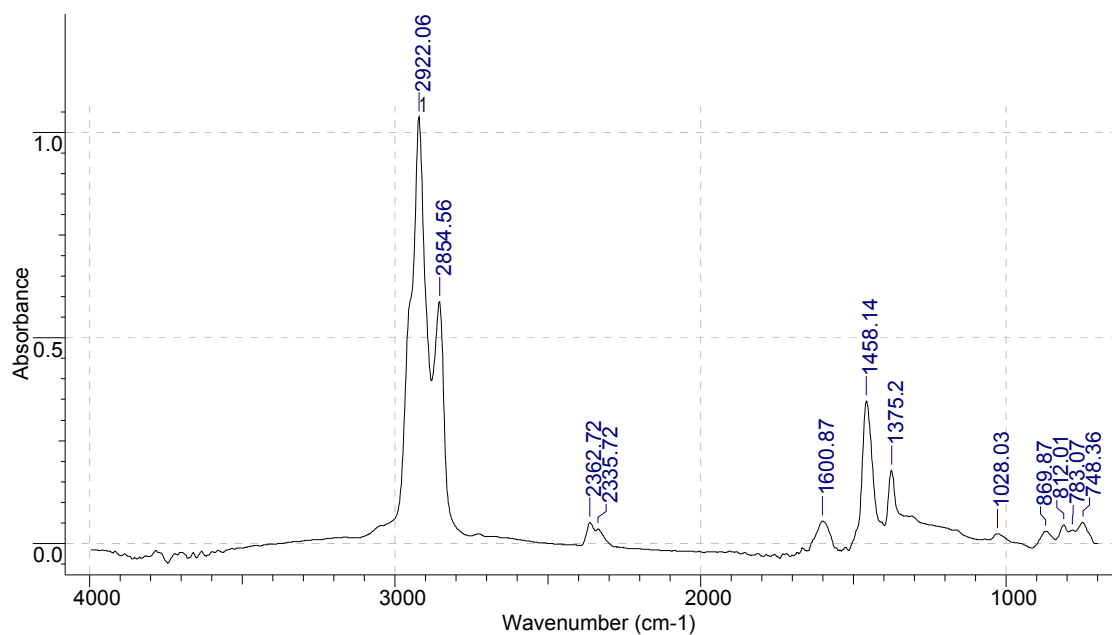


Figura 10. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay RTFOT

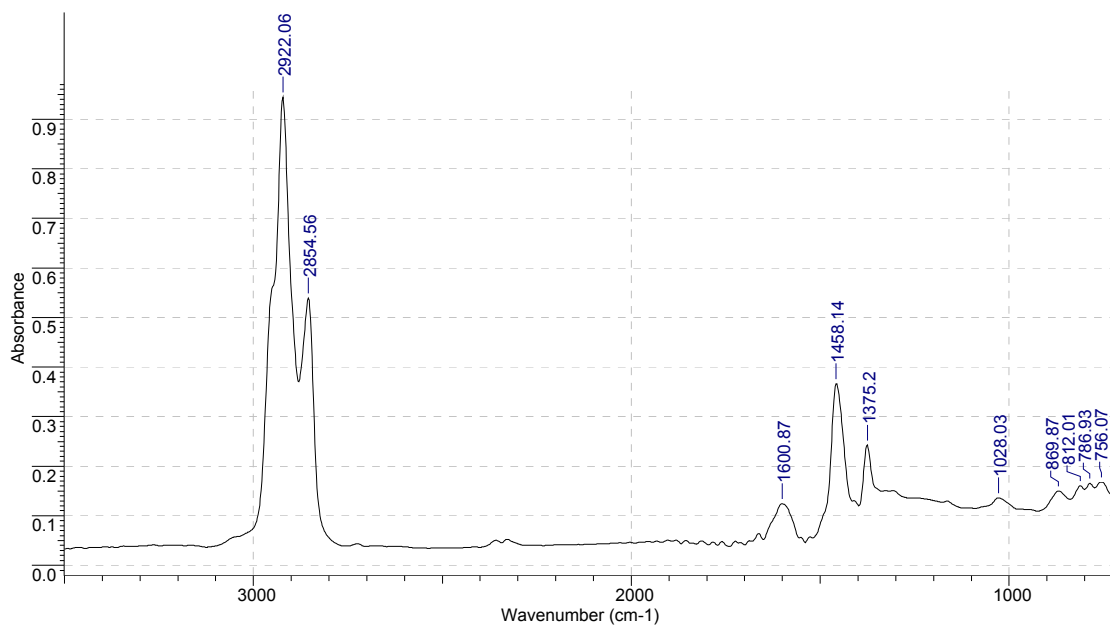


Figura 11. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón B, RTFOT

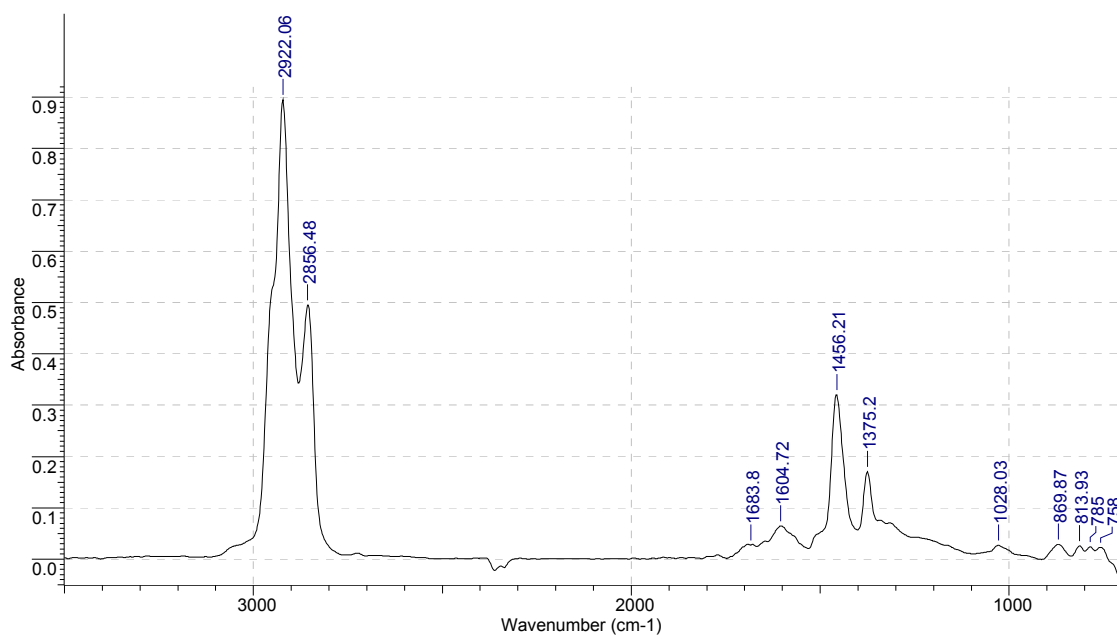


Figura 12. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón B, RTFOT

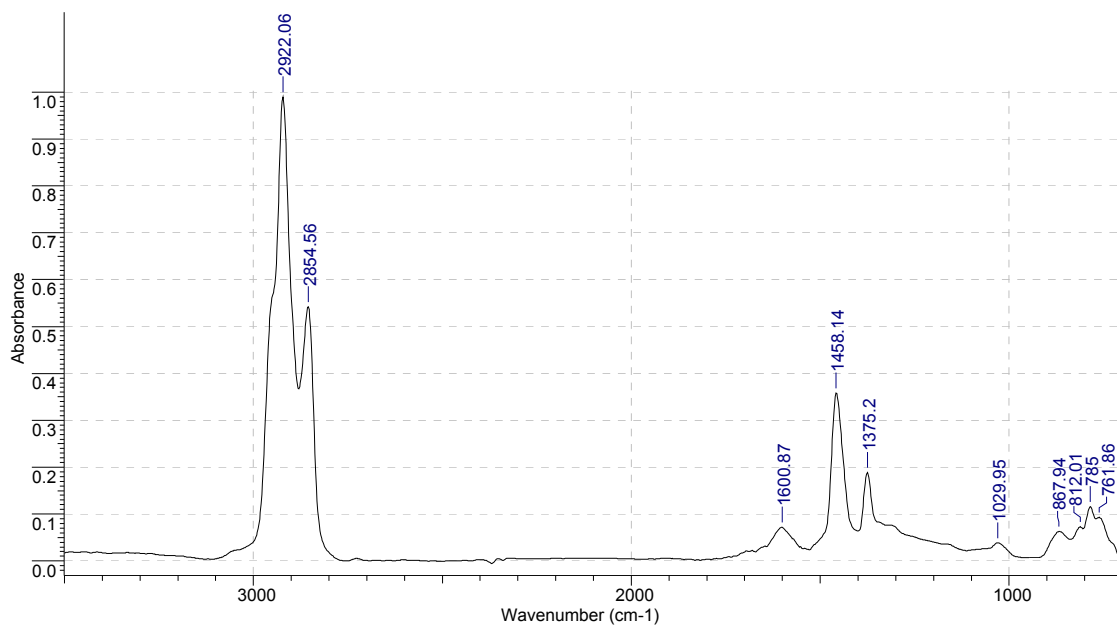


Figura 13. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón BA, RTFOT

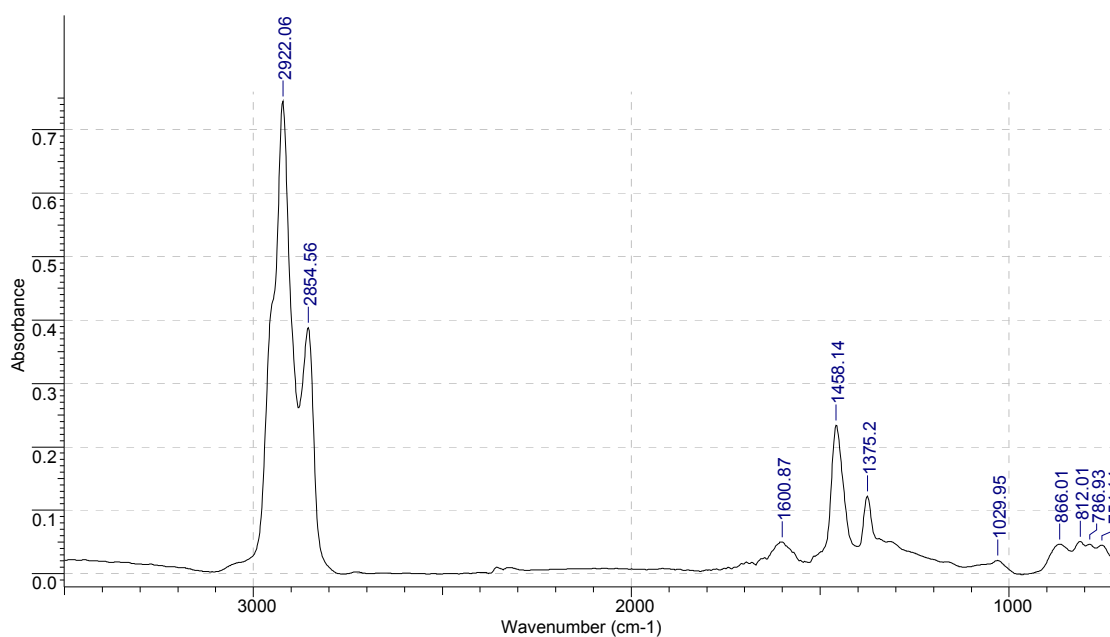


Figura 14. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón BA, RTFOT

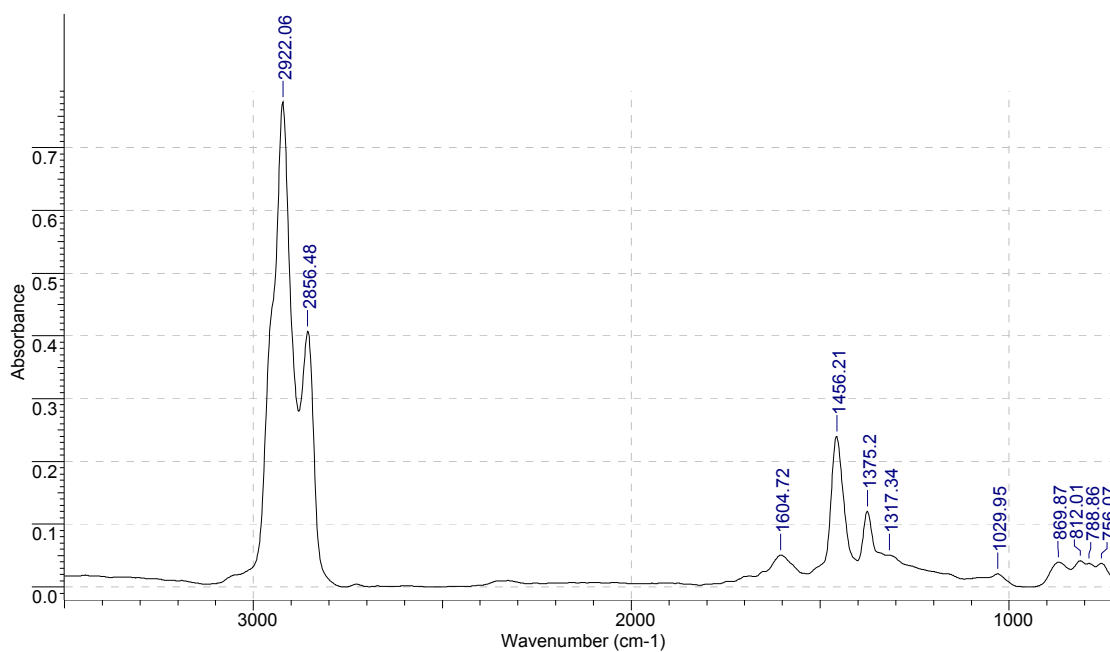


Figura 15. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón C, RTFOT

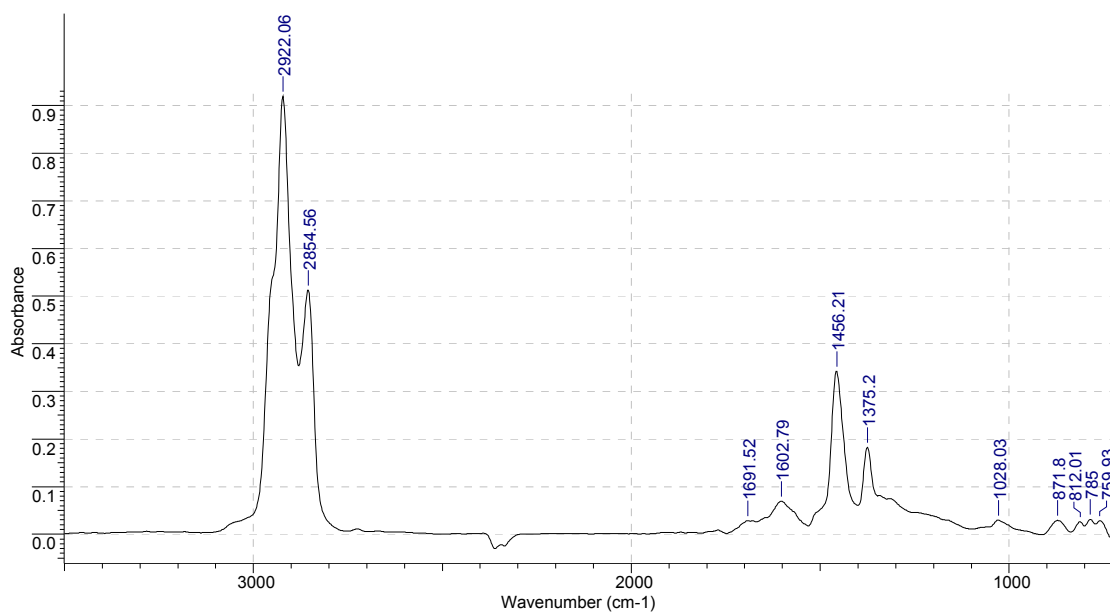


Figura 16. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón C, RTFOT

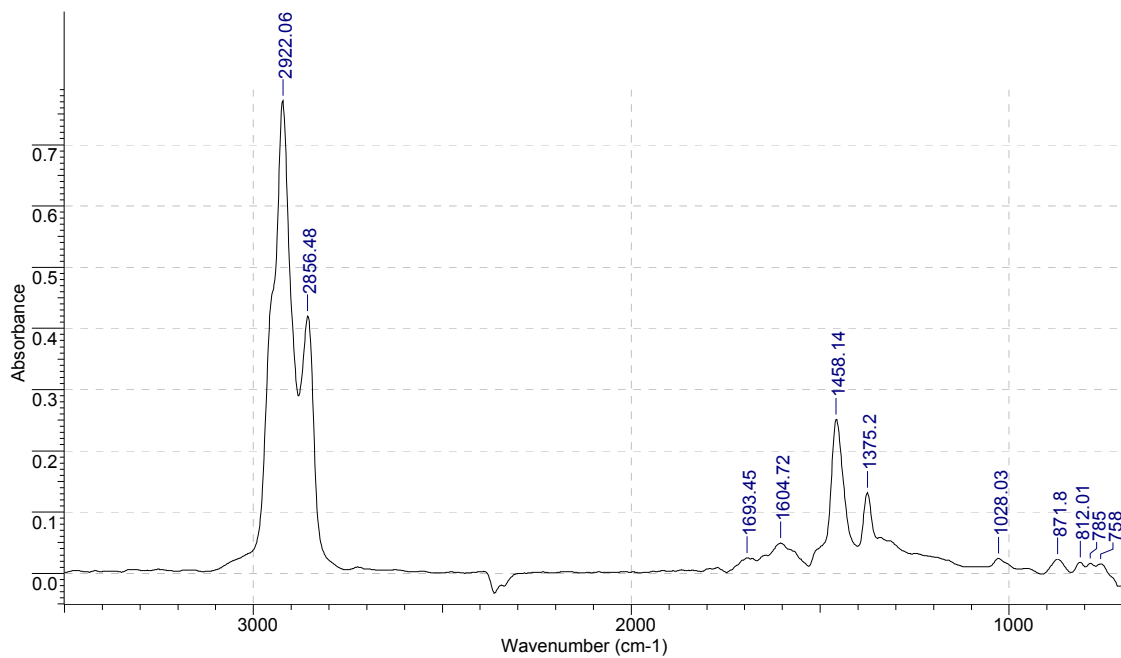


Figura 17. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón CA, RTFOT

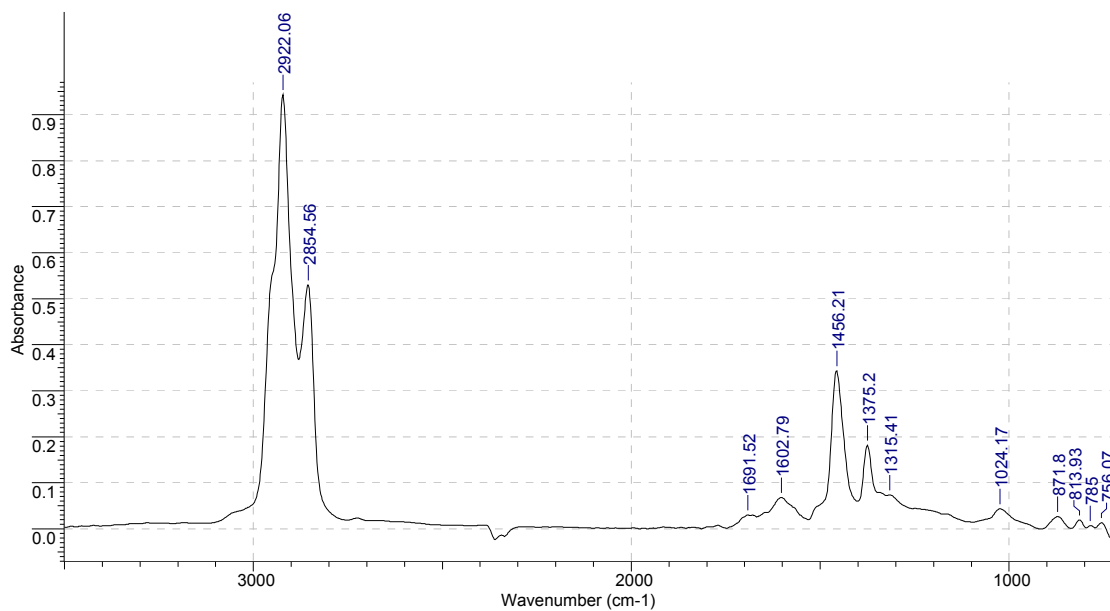


Figura 18. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón CA, RTFOT

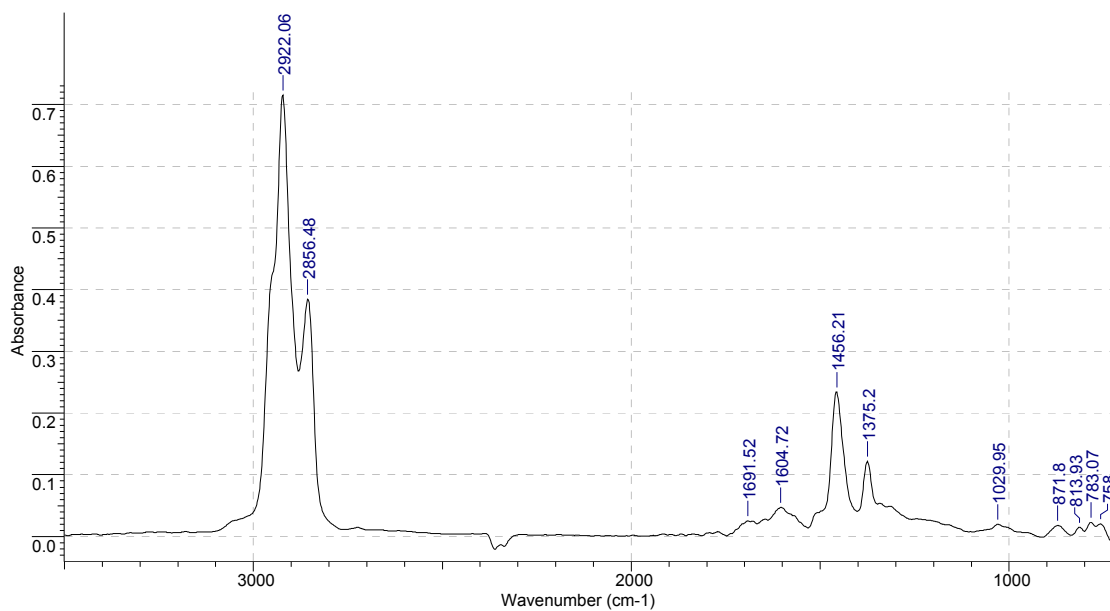


Figura 19. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay PAV

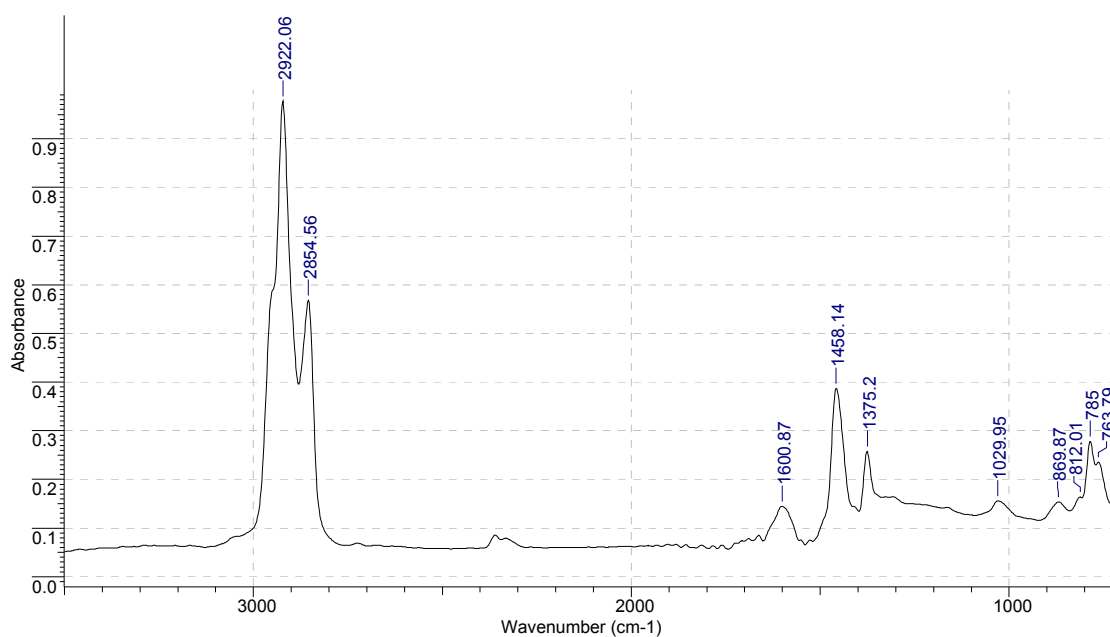


Figura 20. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón B, PAV

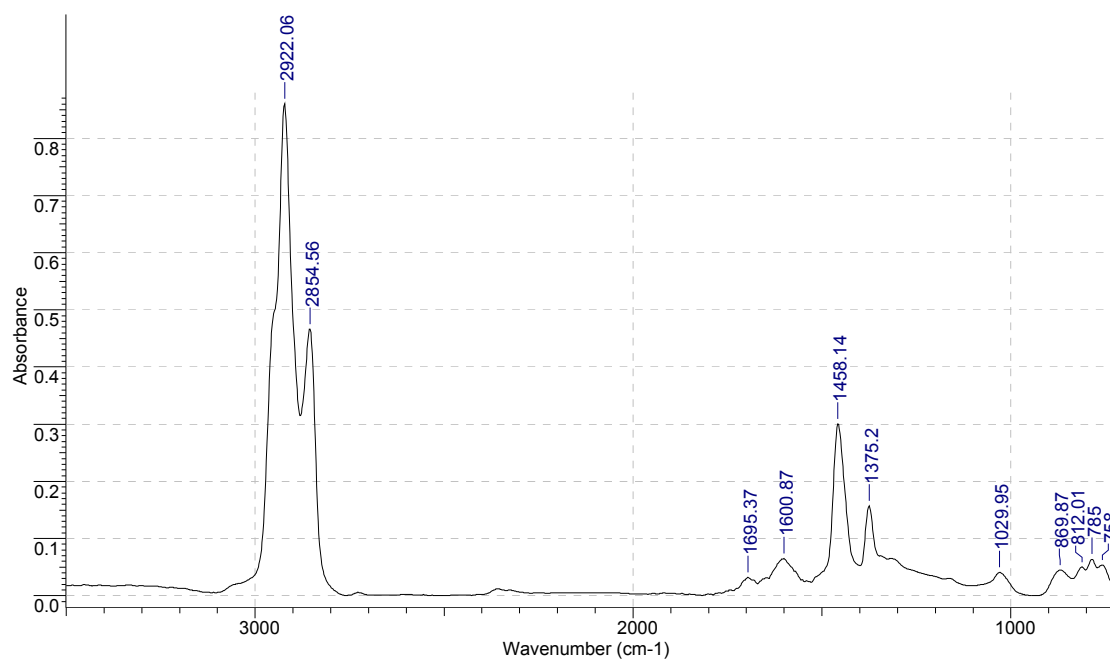


Figura 21. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón B, PAV

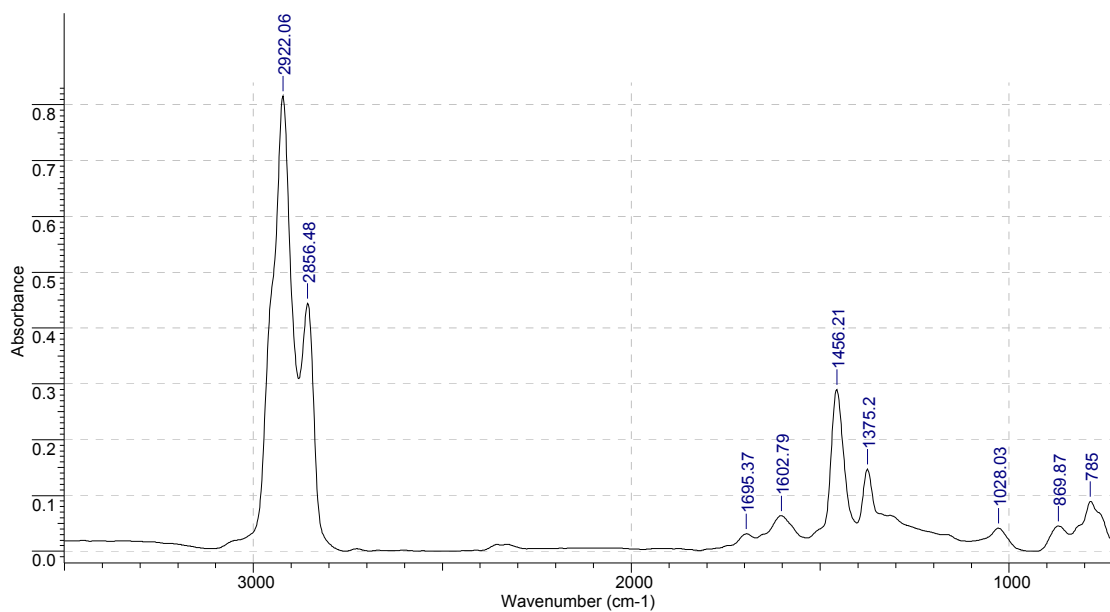


Figura 22. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón BA, PAV

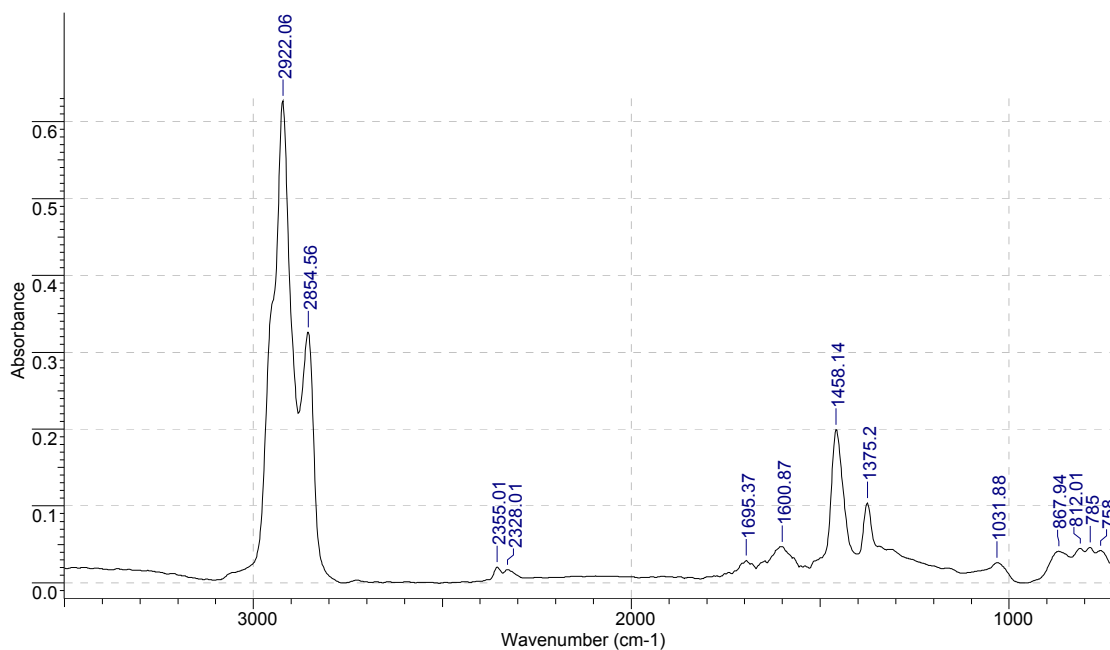


Figura 23. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón BA, PAV

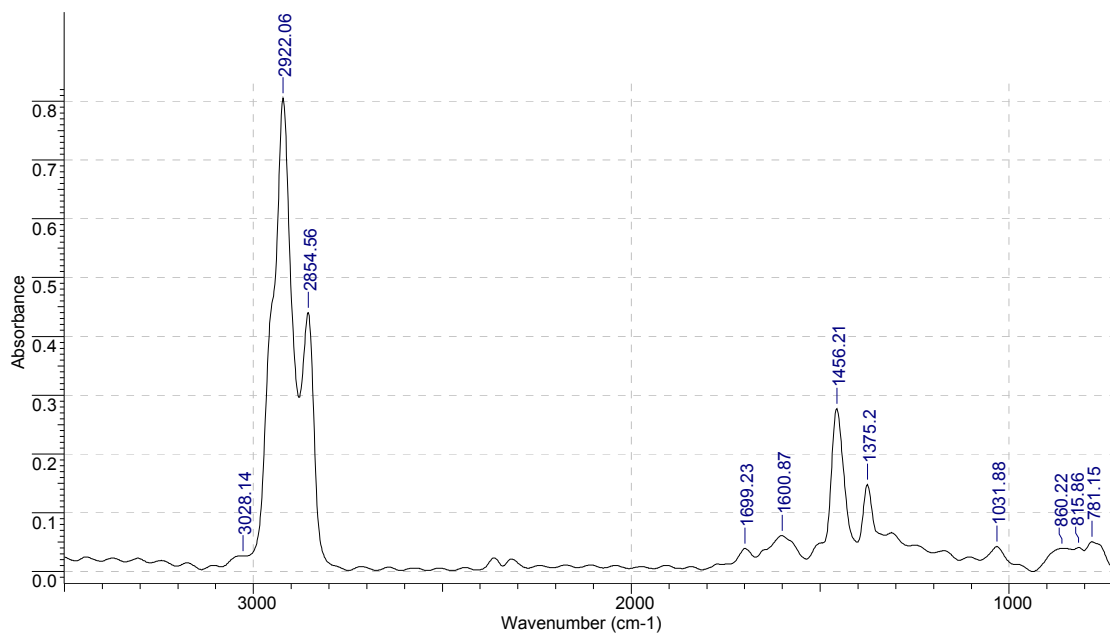


Figura 24. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón C, PAV

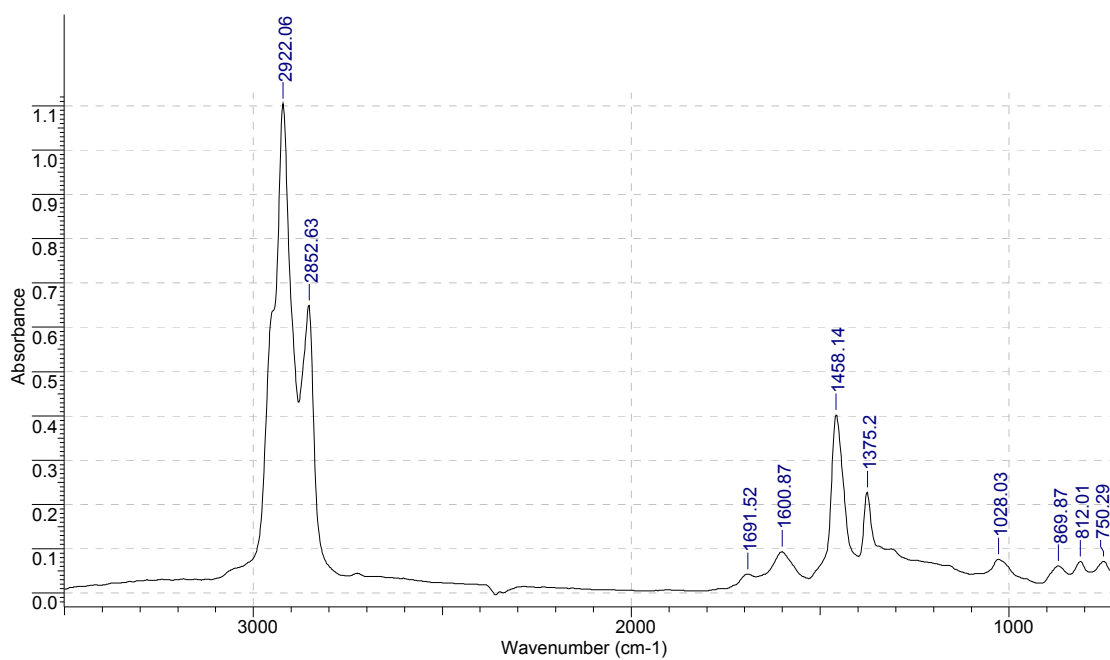


Figura 25. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón C, PAV

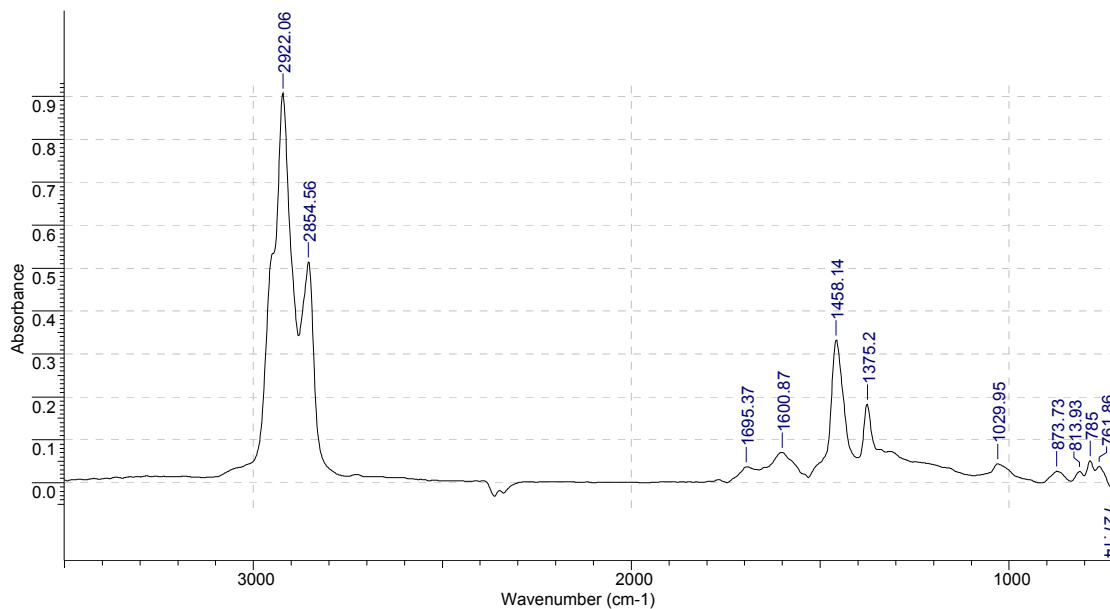


Figura 26. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón CA, PAV

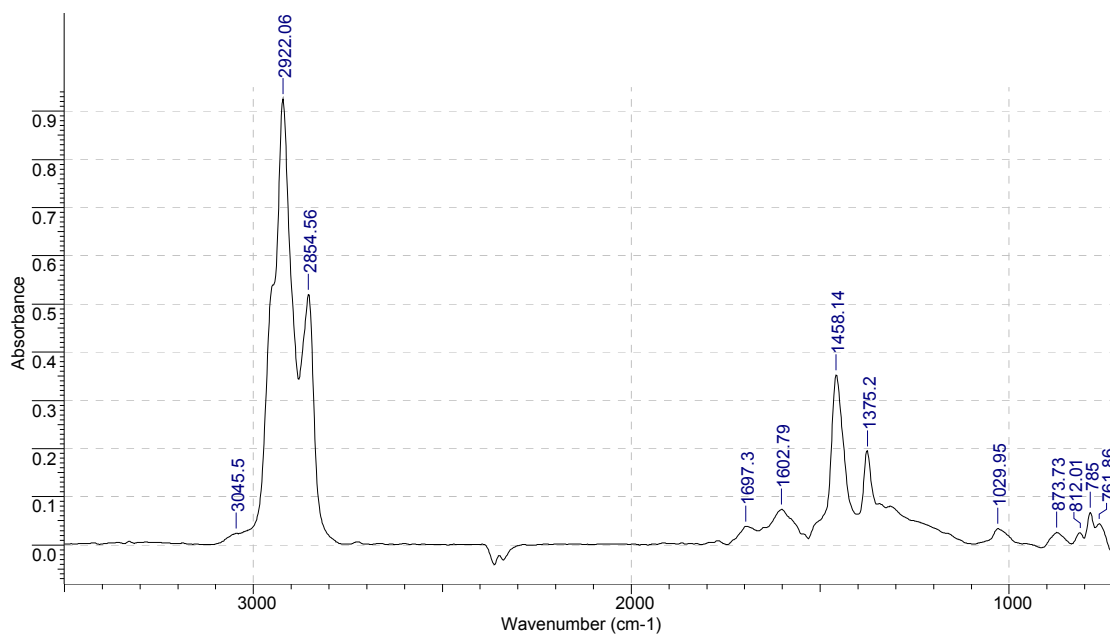


Figura 27. Espectro de infrarrojo del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón CA, PAV

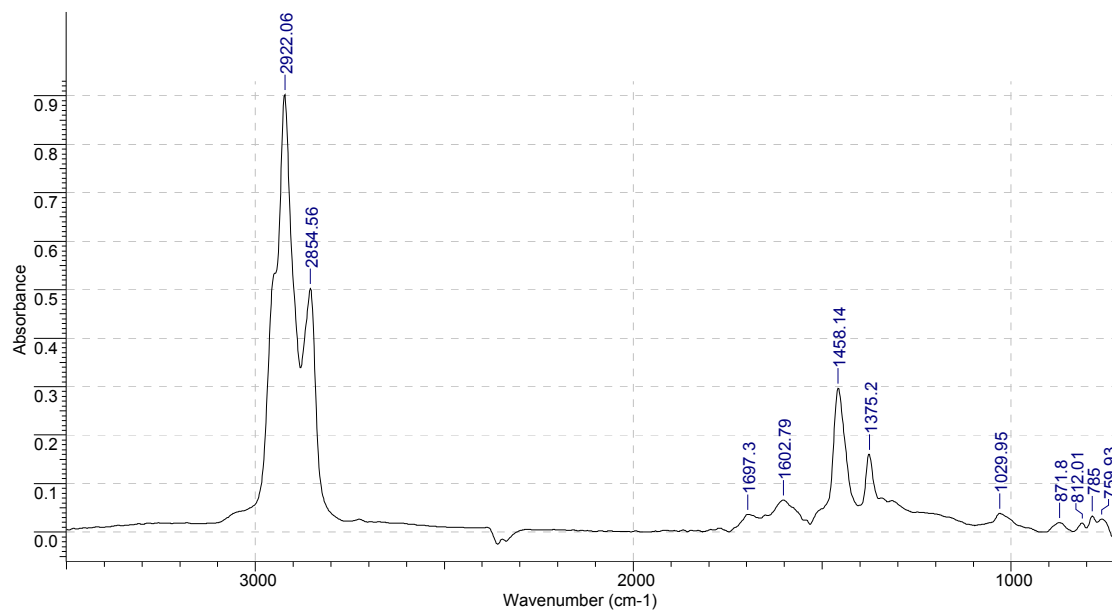


Figura 28. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Original

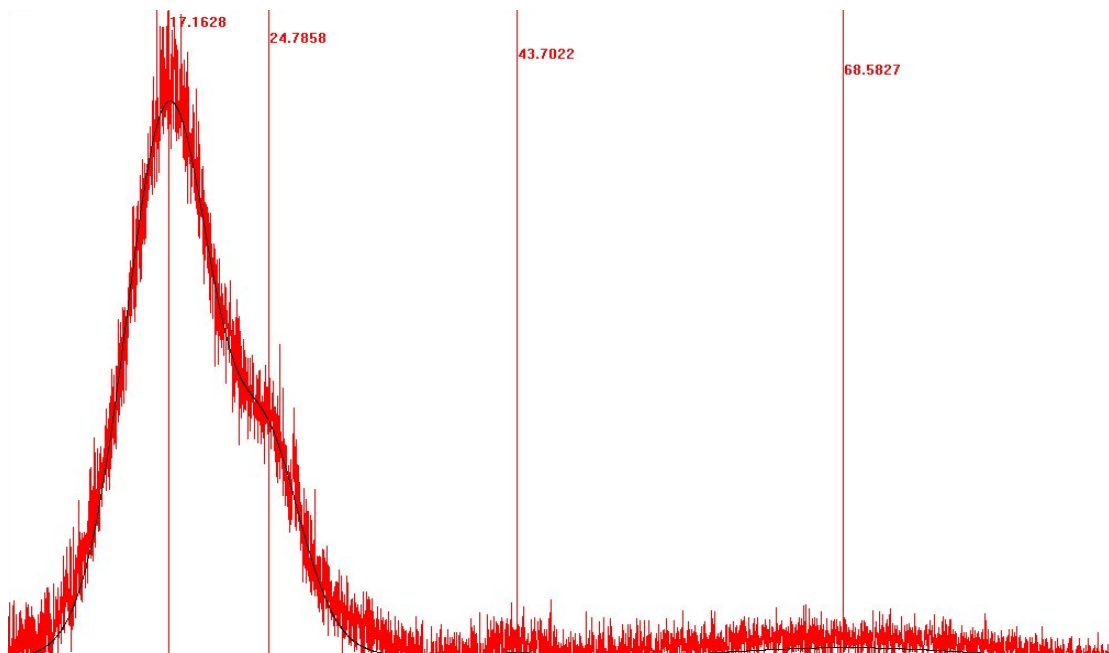


Figura 29. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón B

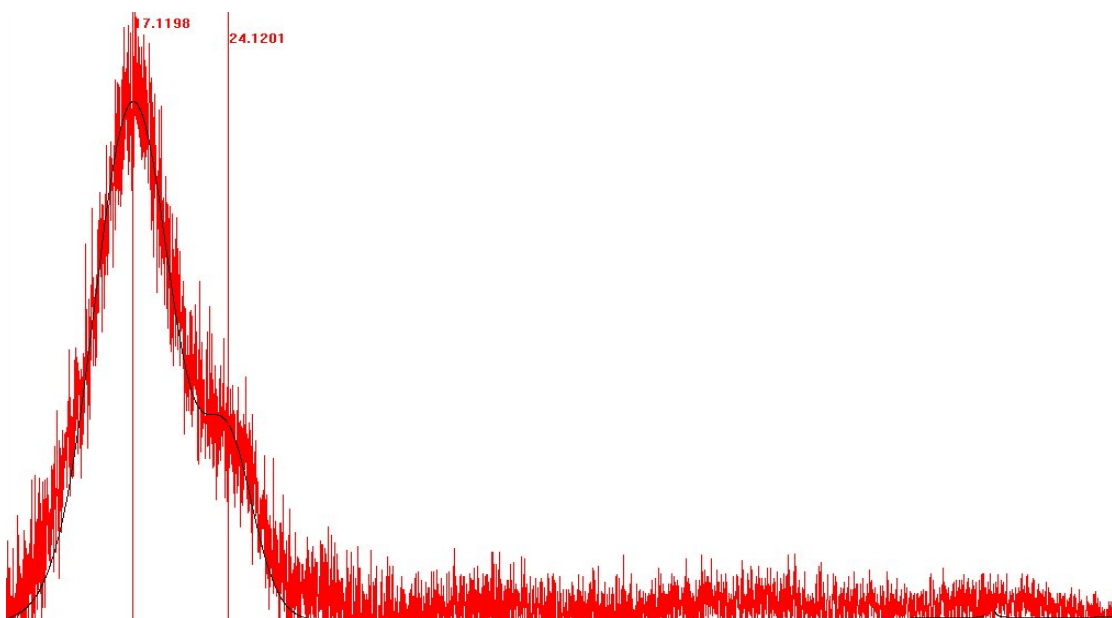


Figura 30. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón B

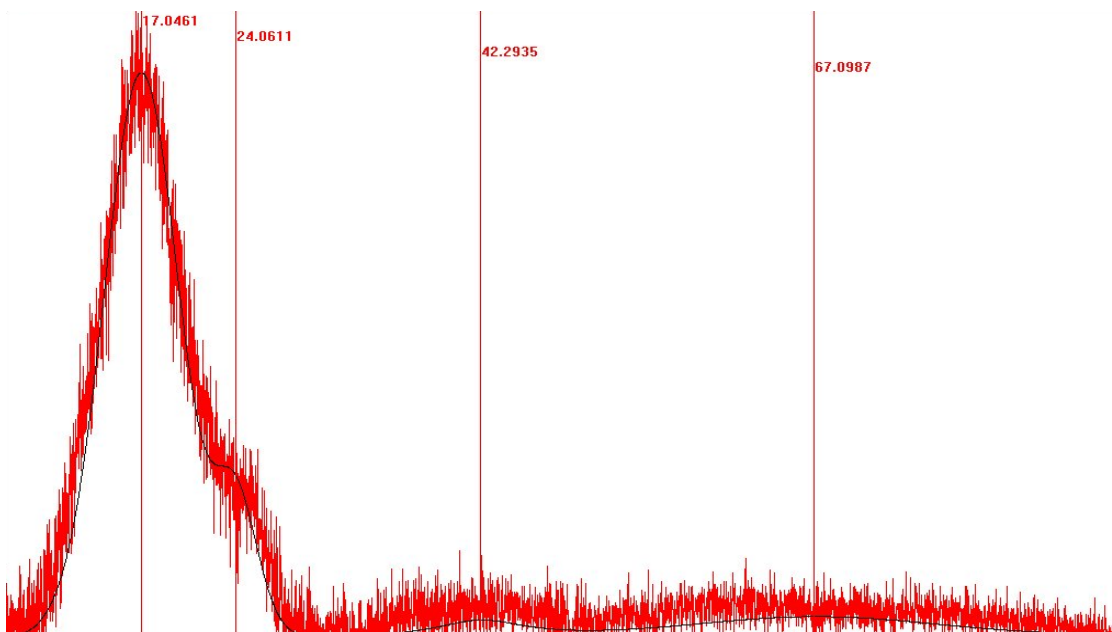


Figura 31. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón BA

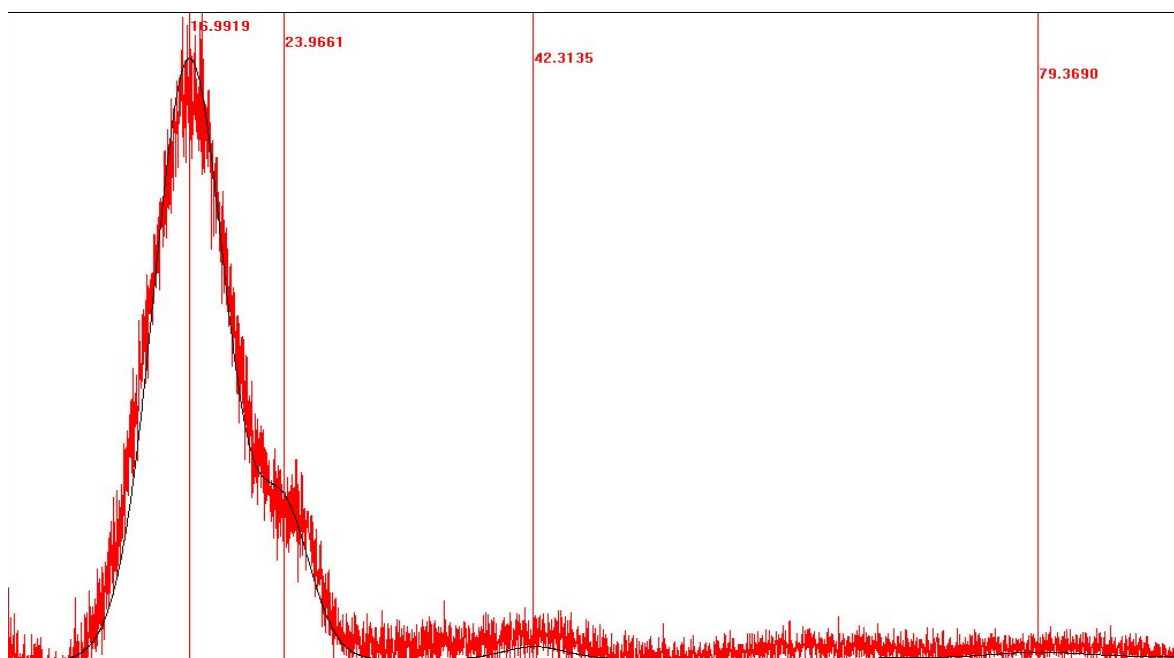


Figura 32. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón BA

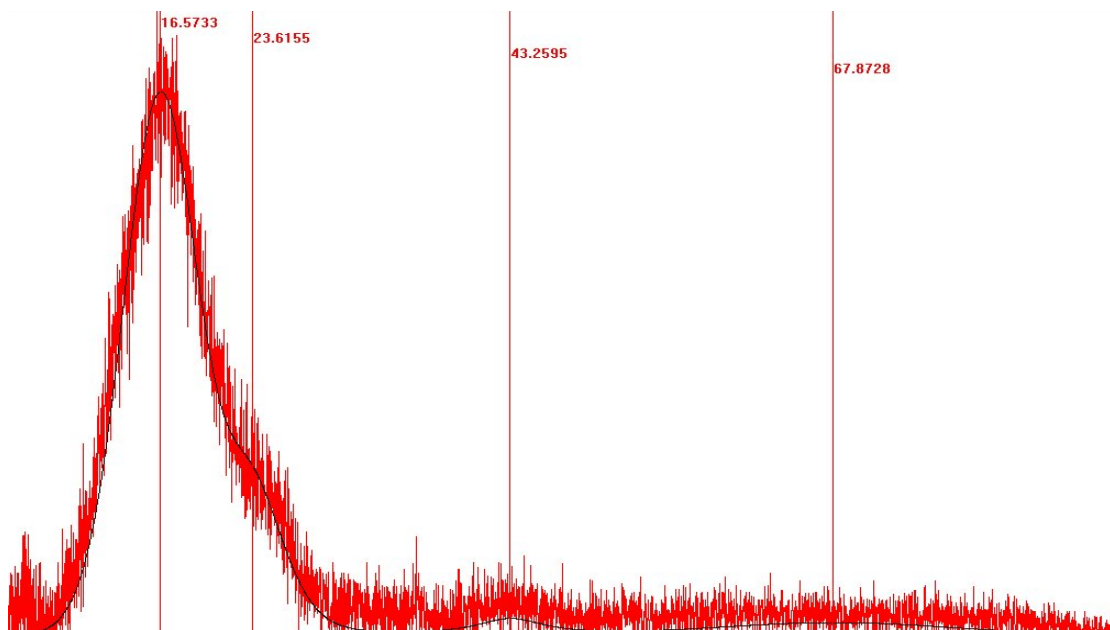


Figura 33. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón C

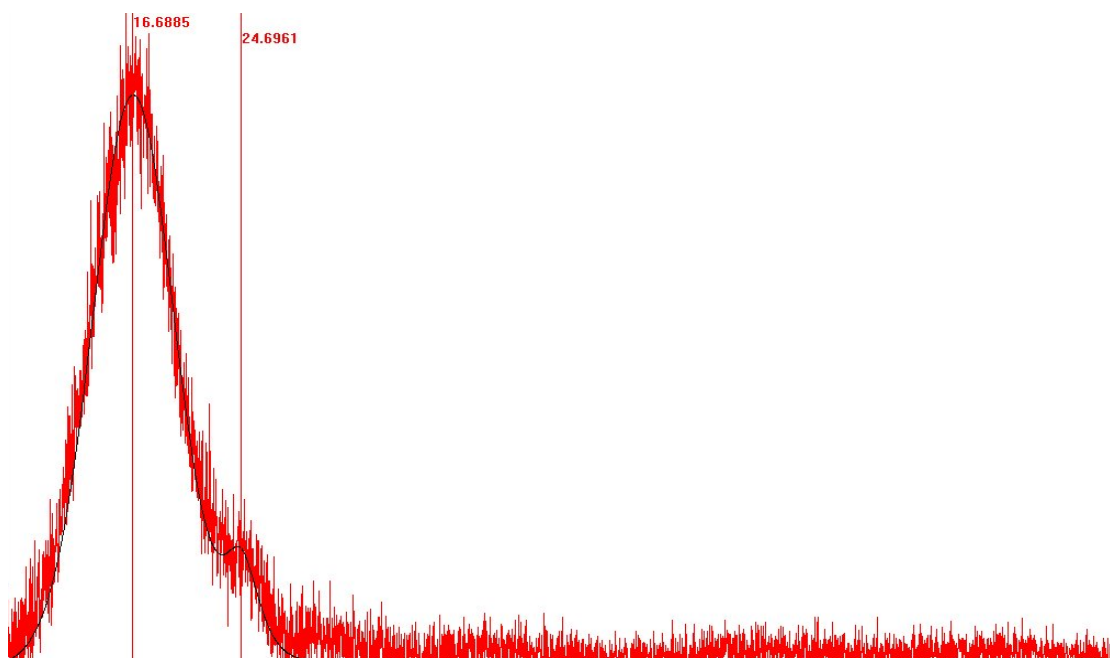


Figura 34. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón C

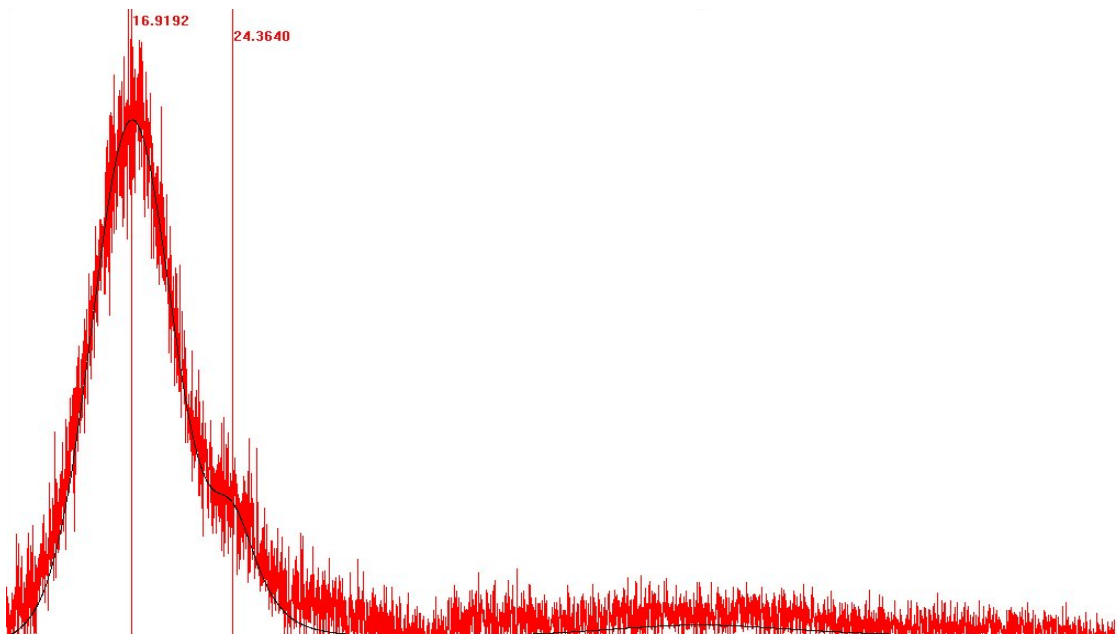


Figura 35. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón CA

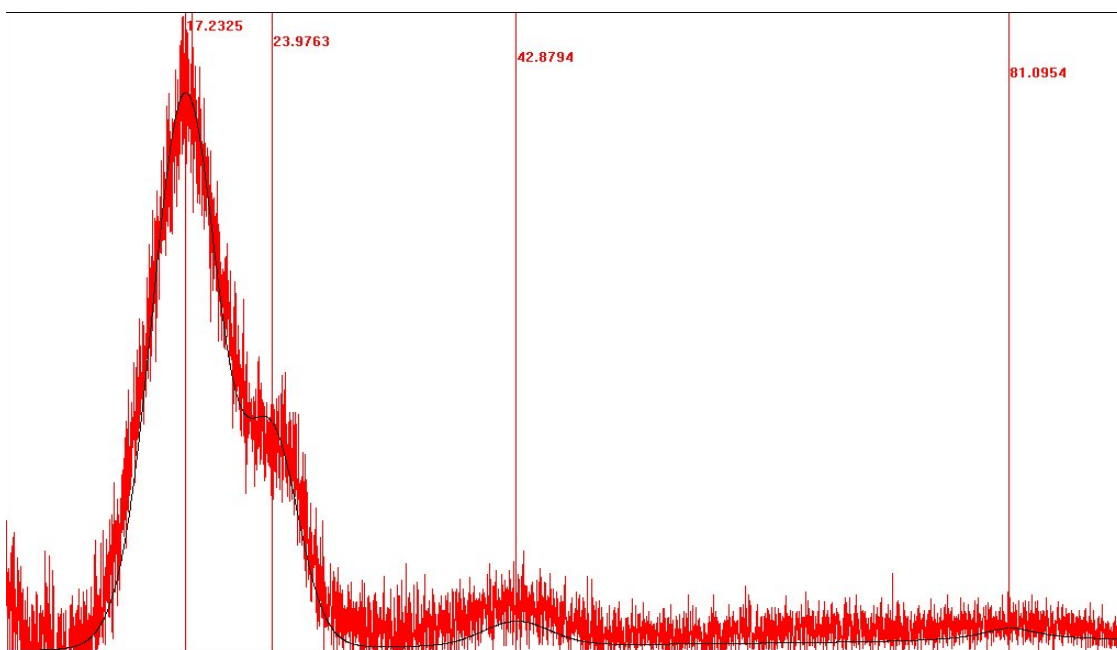


Figura 36. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón CA

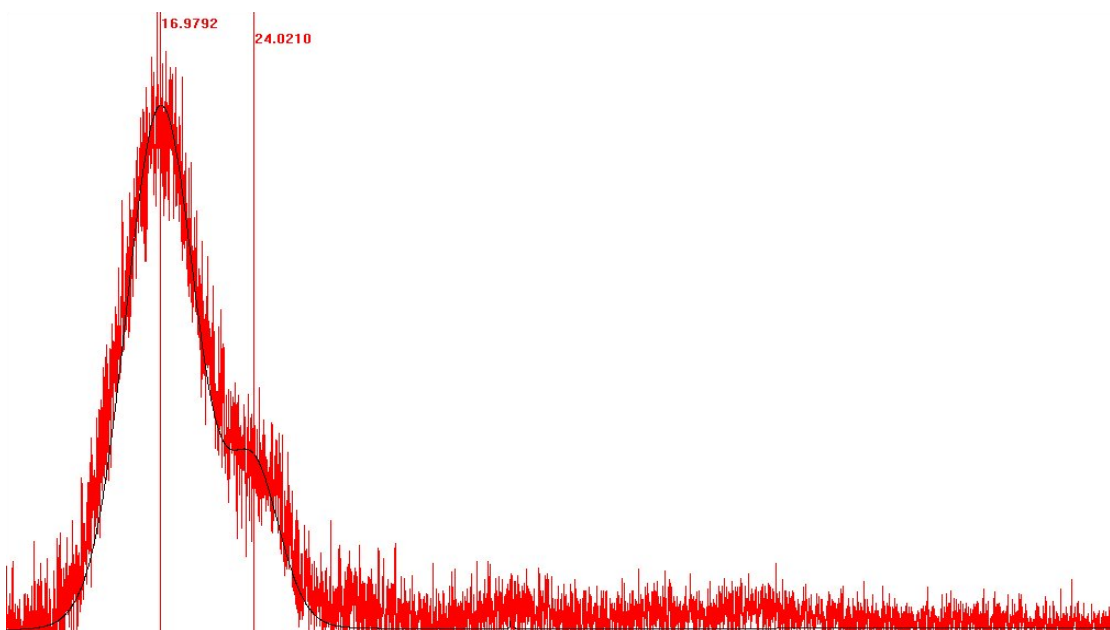


Figura 37. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay RTFOT

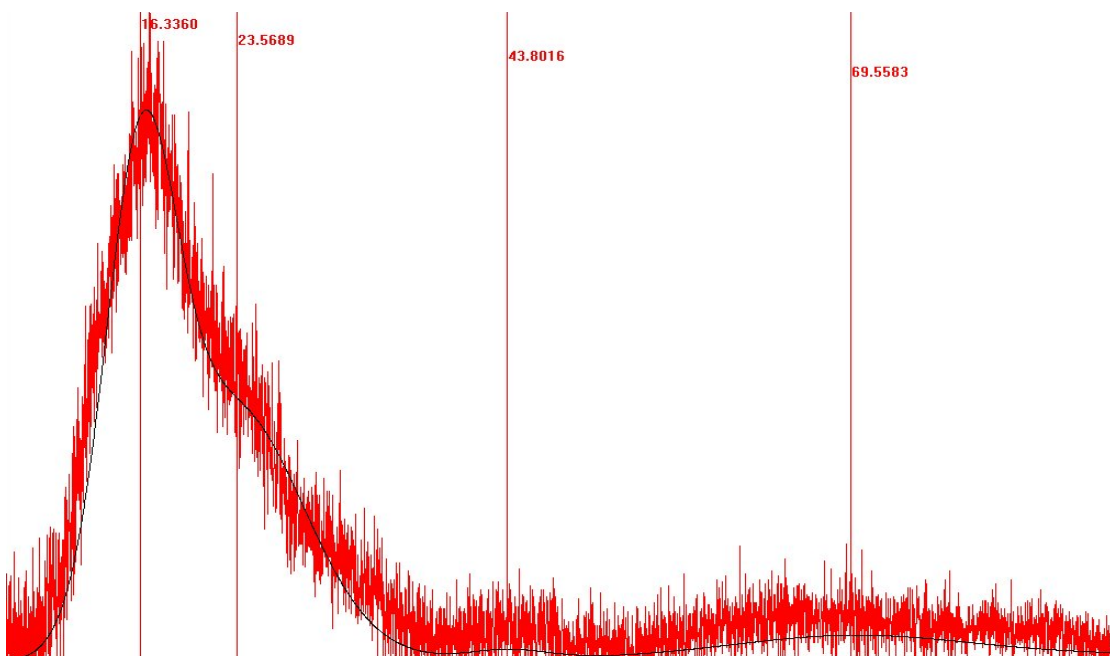


Figura 38. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón B, RTFOT

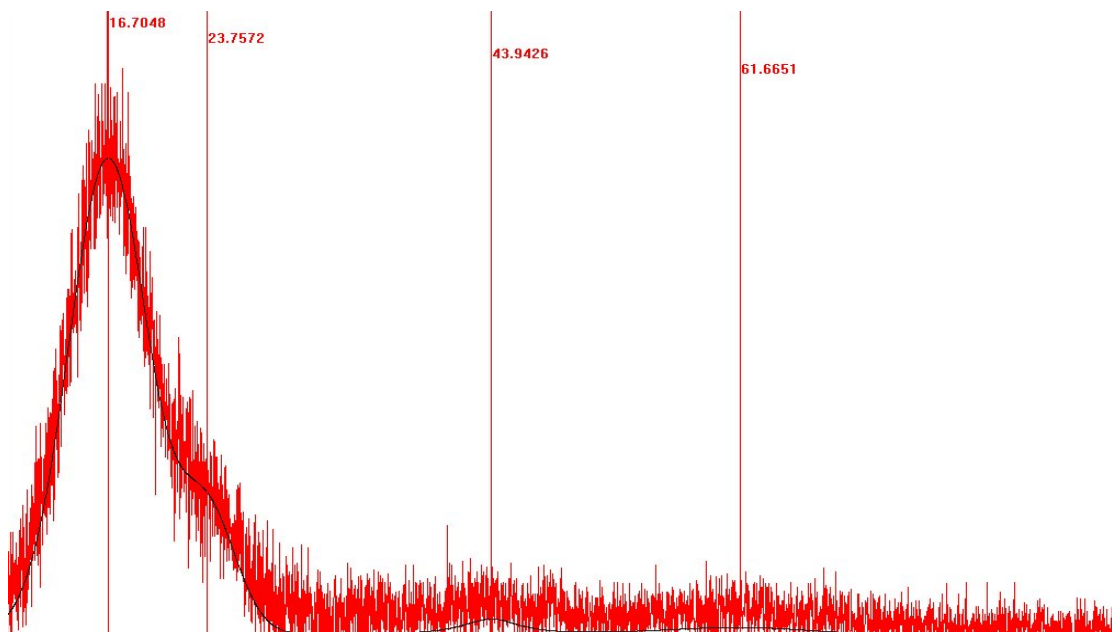


Figura 39. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón BA, RTFOT

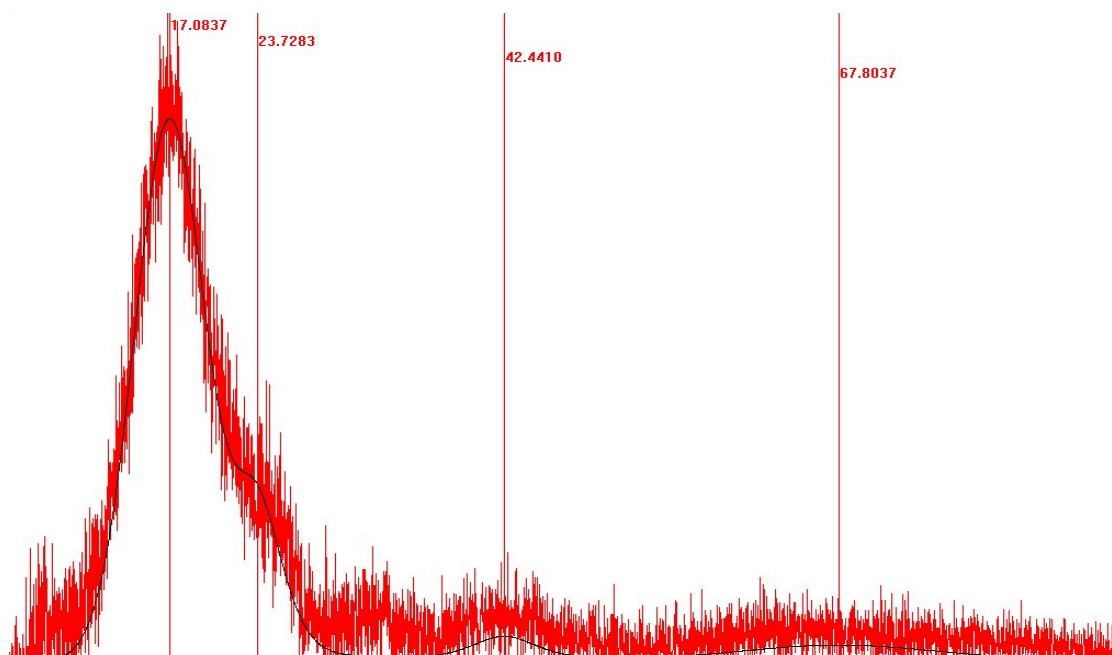


Figura 40. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón BA, RTFOT

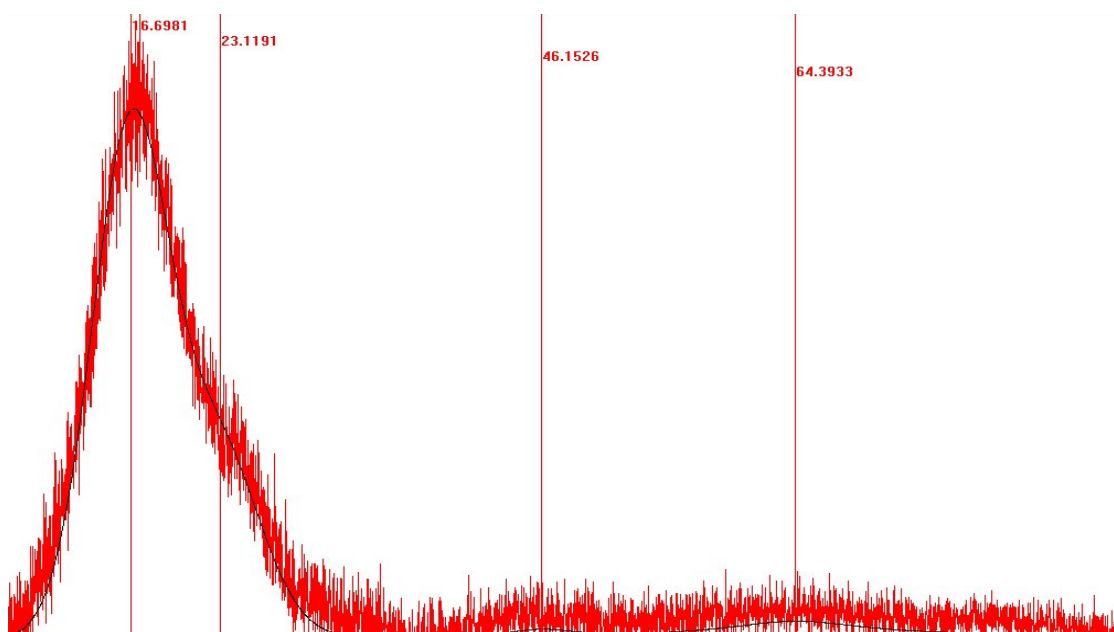


Figura 41. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón C, RTFOT

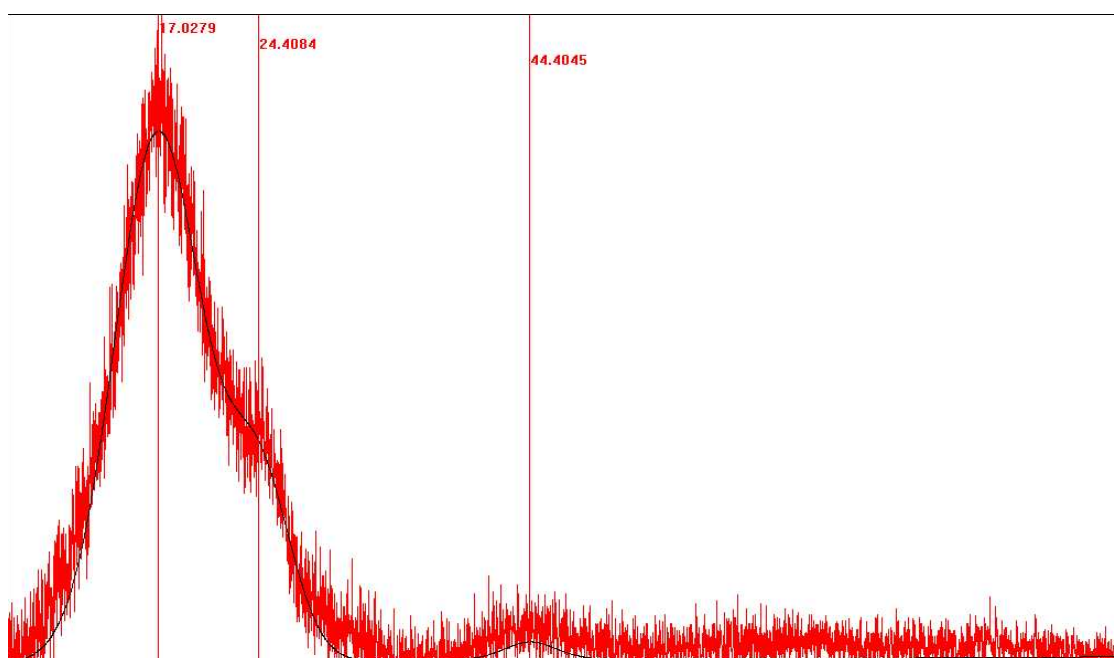


Figura 42. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón C, RTFOT

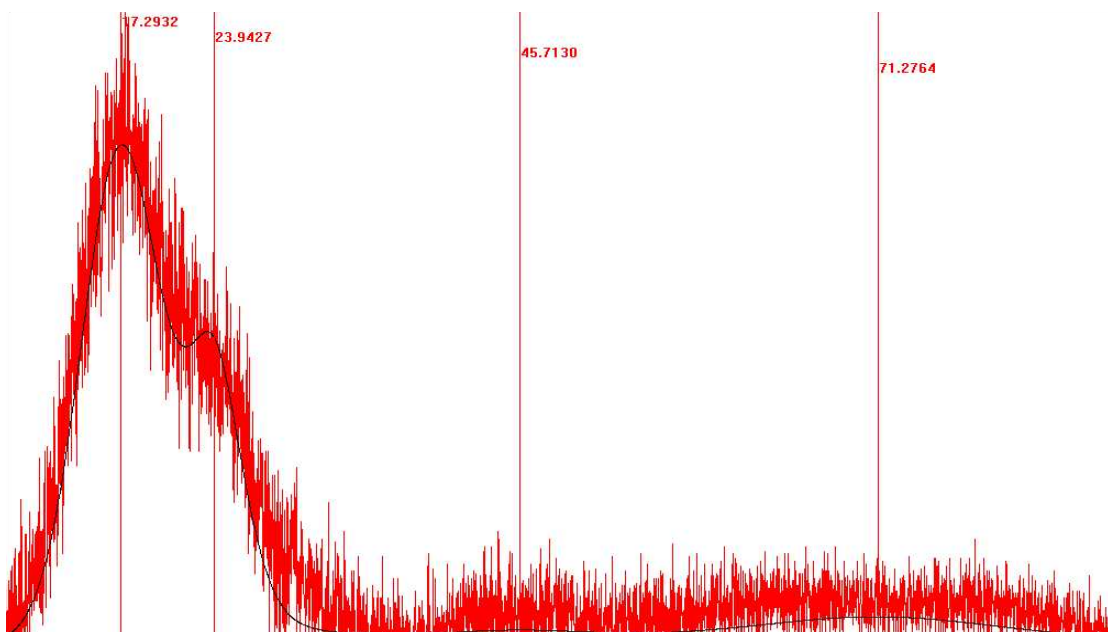


Figura 43. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón CA, RTFOT

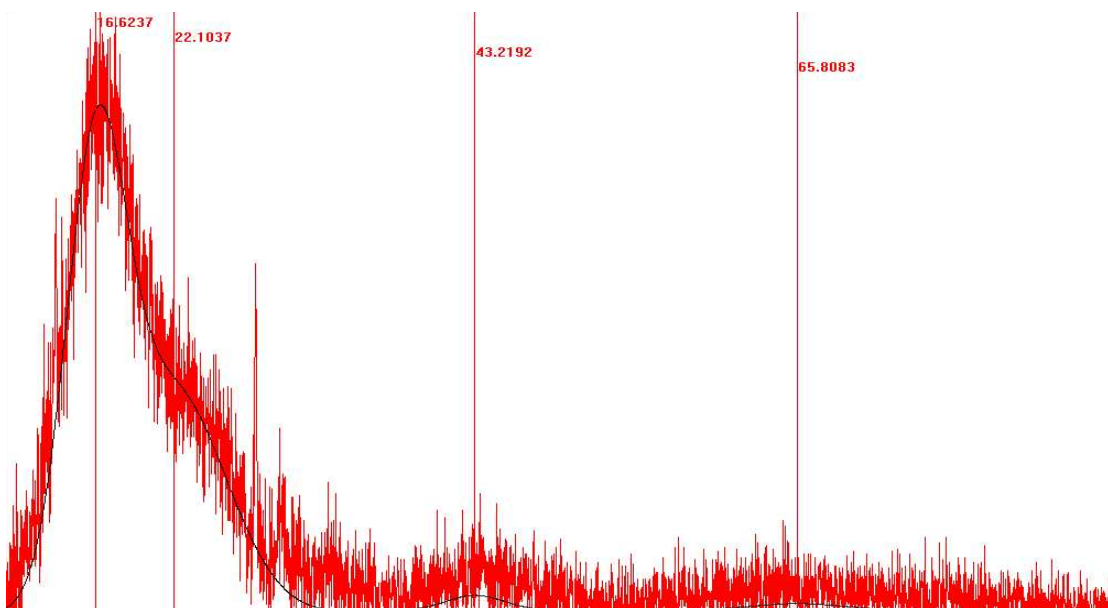


Figura 44. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón CA, RTFOT

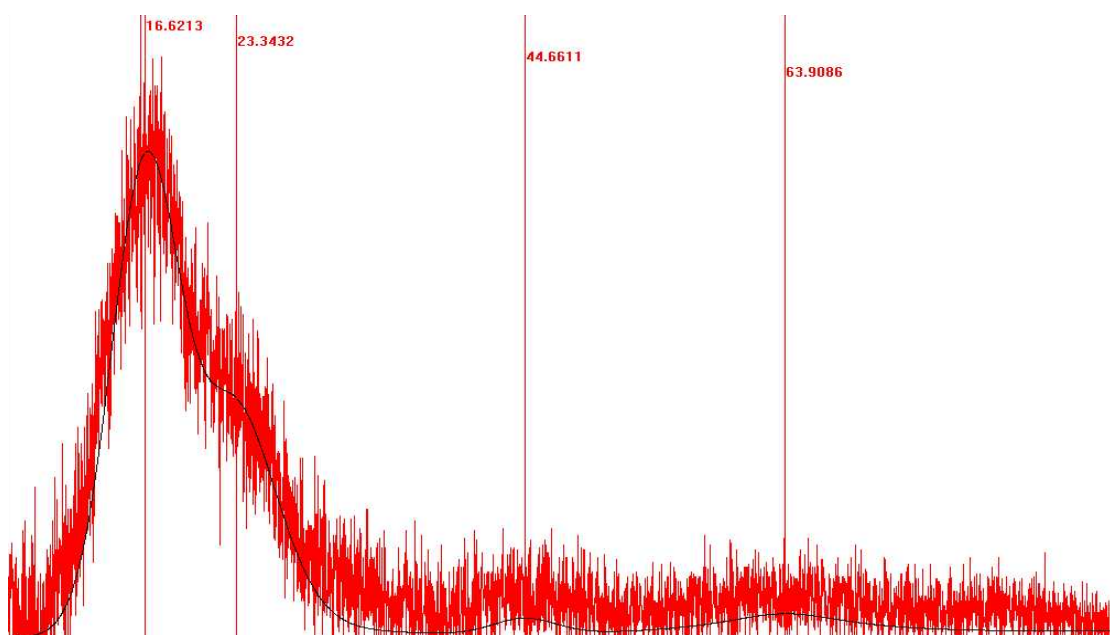


Figura 45. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay PAV

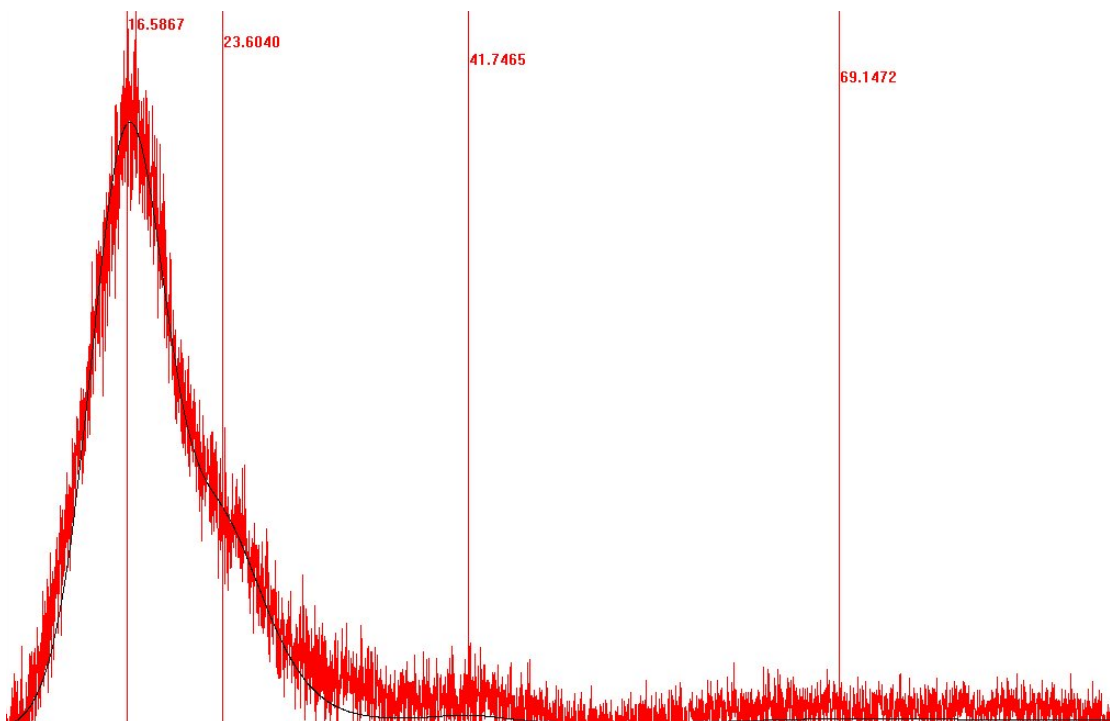


Figura 46. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón B, PAV

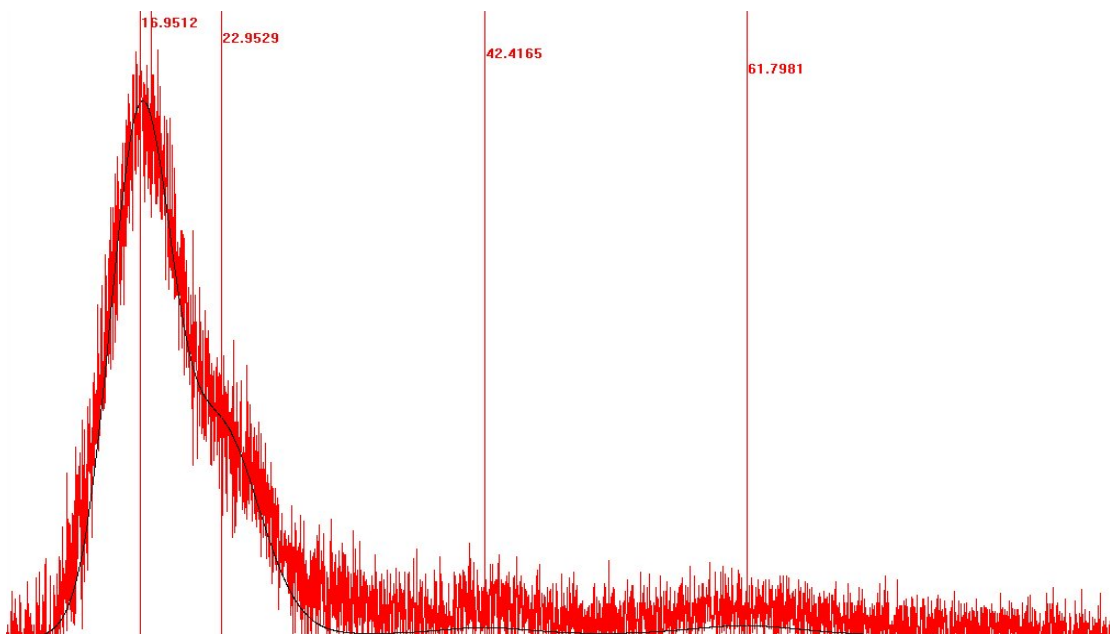


Figura 47. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón B, PAV

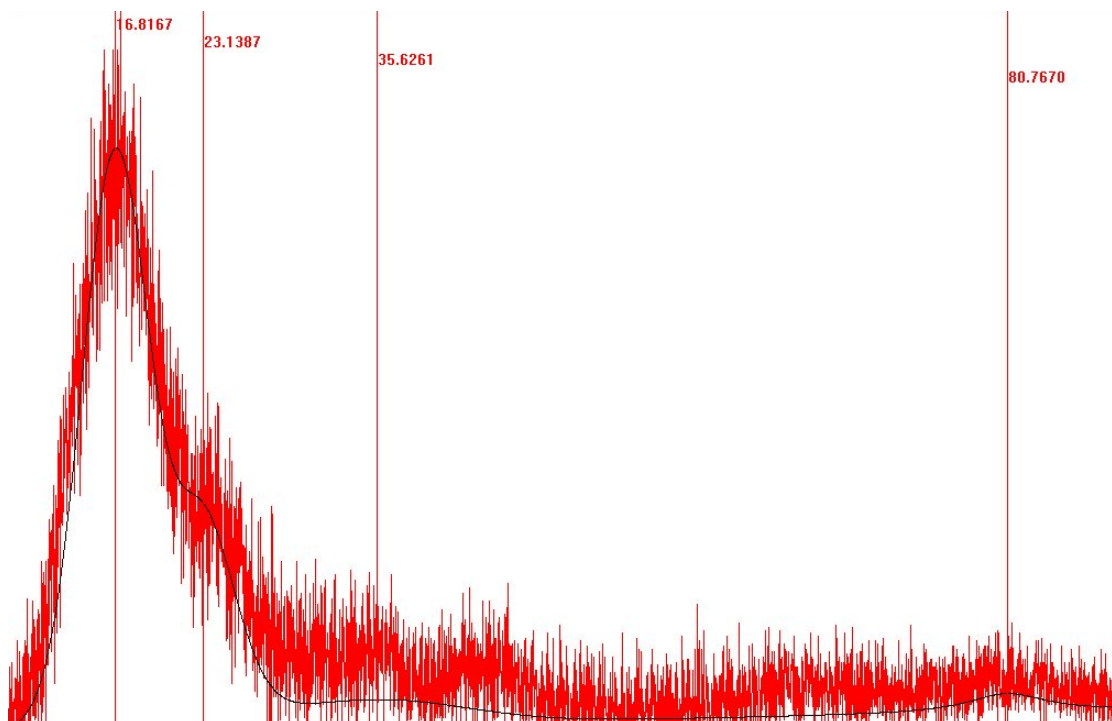


Figura 48. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón BA, PAV

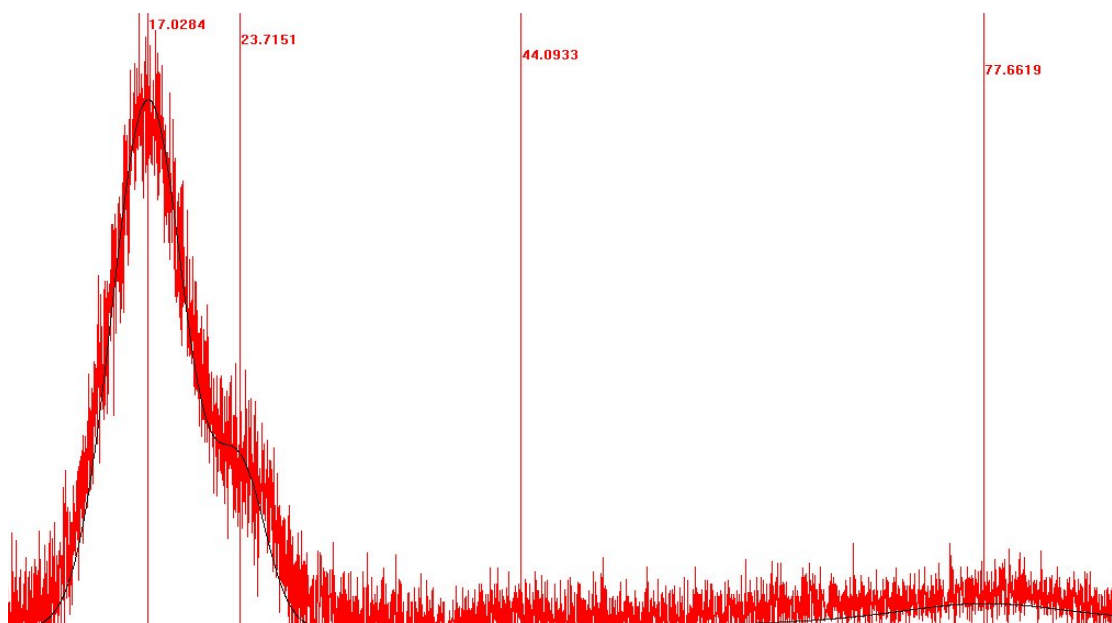


Figura 49. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón BA, PAV

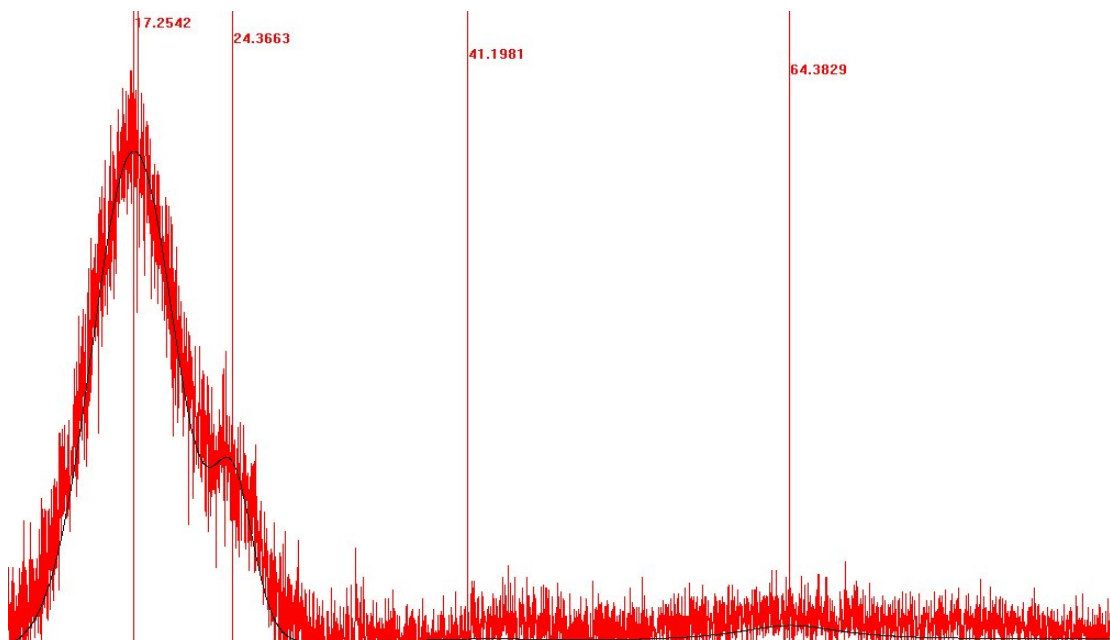


Figura 50. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón C, PAV

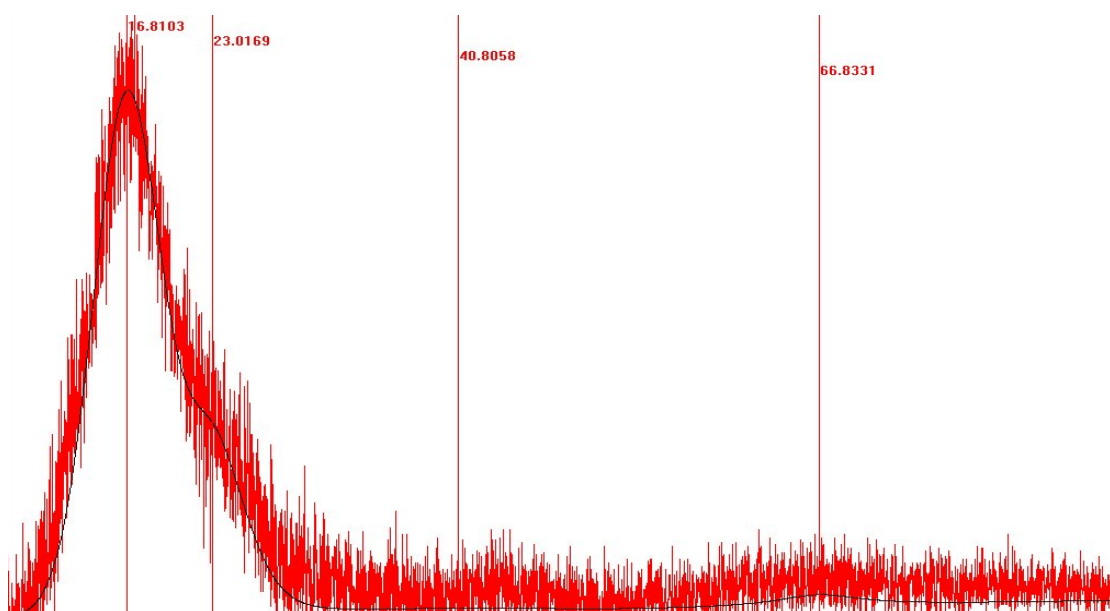


Figura 51. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón C, PAV

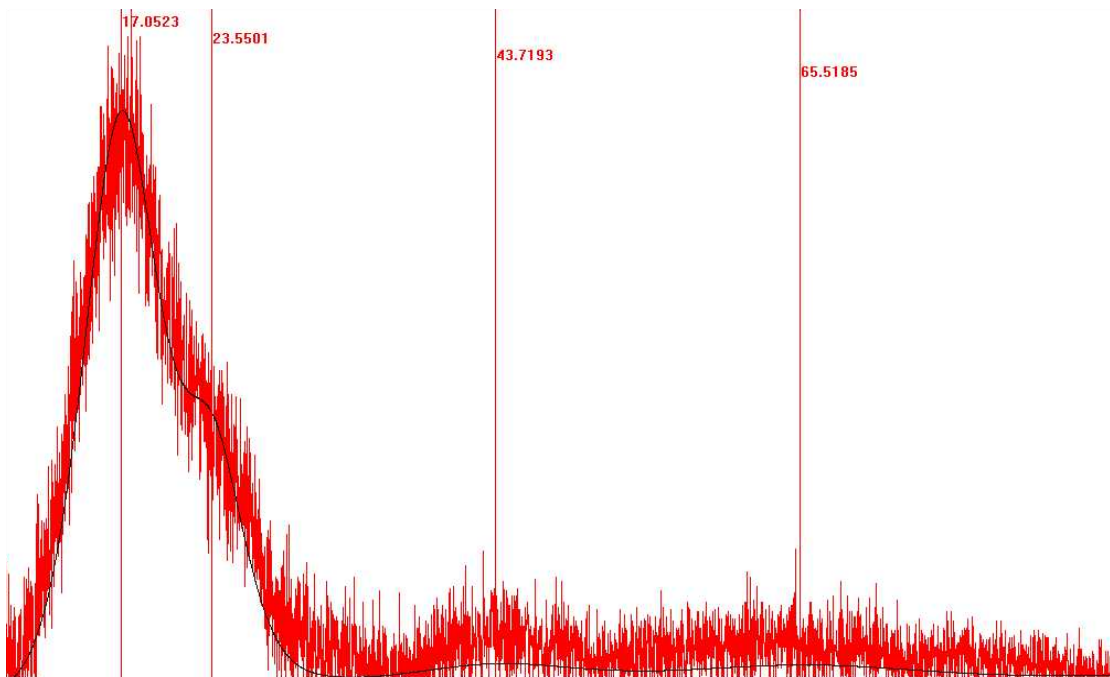


Figura 52. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 4% de Carbón CA, PAV

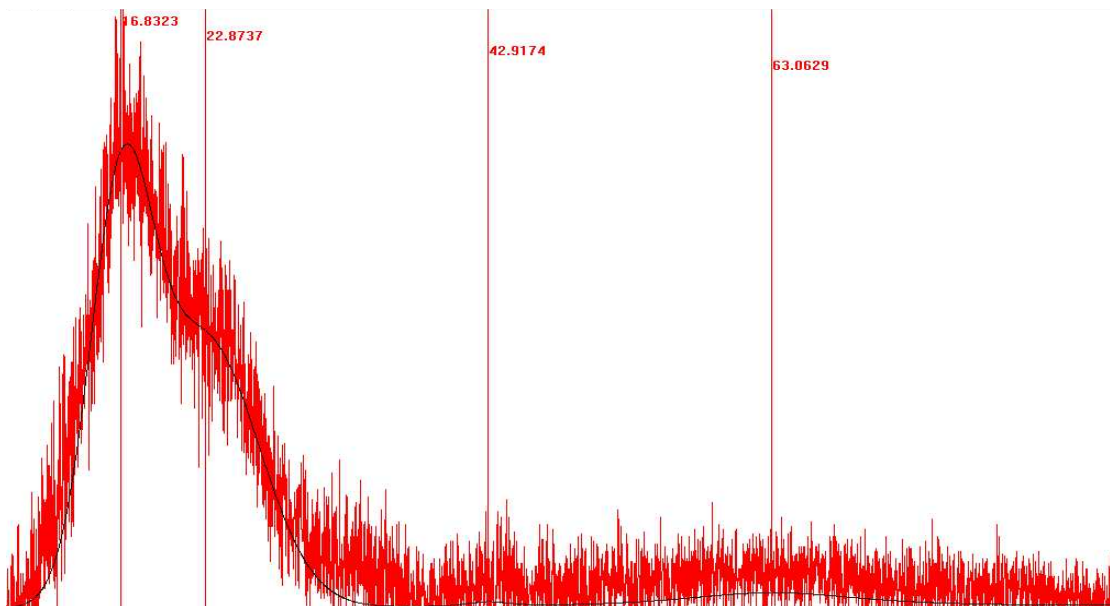


Figura 53. Difractograma de los Asfaltenos del Asfalto Apiay Modificado con 6% de Carbón CA, PAV

